

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

(Mention Sciences)

PAR

M. IZAAK KELNER

Ingénieur Chimiste E. C. B.

1^{re} THÈSE. — Étude dans la série du Sulfure de diphénylène.

2^e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté : Les Amidures minérales et en particulier l'Amidure de sodium.

Soutenues le 30 octobre 1934, devant la Commission d'examen

Président : M. GUNTZ.

Examineurs { MM. COURTOT.
VAVON.

NANCY

IMPRIMERIE LORRAINE — RIGOT & C^{ie}

51-57, RUE SAINT-GEORGES

1934

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

(Mention Sciences)

PAR

M. IZAAK KELNER

Ingénieur Chimiste E. C. B.

1^{re} THÈSE. — Étude dans la série du Sulfure de diphénylène.

2^e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté : Les Amidures minérales et en particulier l'Amidure de sodium.

Soutenues le 30 octobre 1934, devant la Commission d'examen

Président : M. GUNTZ.

Examineurs { MM. COURTOT.
VAVON.

NANCY

IMPRIMERIE LORRAINE — RIGOT & C^{ie}

51-57, RUE SAINT-GEORGES

1934

UNIVERSITÉ DE NANCY — FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen : M. CORNUBERT.

Assesseur : M. GAIN.

Doyens honoraires : MM. PETIT, LEAU.

Professeurs honoraires : MM. CARTAN, BLAISE.
THOULET, GUYOT, GUNTZ, GRIGNARD, DARMOIS E.,
GUTTON, PETIT, CROZE.

Maitres de Conférences honoraires : MM. FERÉE,
DELATOUR, RICHARD.

Professeurs :

MM.

CUÉNOT	Zoologie.
MAUDUIT	Electrotechnique.
GAIN.	Botanique.
HUSSON	Mécanique rationnelle.
TRAVERS	Chimie industrielle.
VAVON	Chimie organique.
BOURION.....	Chimie physique et Electrochimie.
LEAU	Calcul différentiel et intégral.
N... ..	Analyse supérieure.
FALLOT	Géologie.
CORNUBERT	Chimie.
LONGCHAMBON	Minéralogie.
COURTOT	Chimie appliquée à la teinture.
MENTRE	Mécanique appliquée.
BOUIN	Zoologie appliquée.
DE MALLEMANN	Physique.
JOLY.....	Géologie de Lorraine.
CHEVALLIER.....	Physique.
LAFFITTE.....	Chimie minérale.

Maitre de Conférences :

MM. RAYBAUD	Botanique.
DELSARTE	Mathématiques appliquées.
POIROT.	Physique.
LAPORTE	Physique.

Chargé de Cours :

M DUBREIL... .. Analyse supérieure.

Secrétaire : M. BERTRAND.



A MES PARENTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance.

A MON MAITRE

Monsieur Ch. COURTOT

Professeur à la Faculté des Sciences
de l'Université de Nancy

Hommage respectueux.

INTRODUCTION

En 1870, Stenhouse (1) a mis à jour le sulfure de diphénylène, corps auquel il attribua la formule brute $C^{12}H^{10}S$, en le considérant à tort comme l'isomère du sulfure de diphényle. La faible différence entre les pourcentages de carbone, d'hydrogène et de soufre pour ces deux individus chimiques, et les difficultés de purification qu'à rencontrées Stenhouse, car il décrit ce corps en lui attribuant le point de fusion $F = 94^{\circ}$, alors que le sulfure de diphénylène pur fond actuellement à 99° (corr.), peuvent expliquer cette erreur.

Quelques années plus tard, Graebe (2), en reprenant ce travail, démontre que le corps obtenu par Stenhouse correspond à la formule globale :



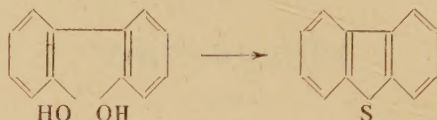
Quoique depuis cette date quelques rares travaux aient été publiés sur le sulfure de diphénylène, ce n'est qu'en 1921, soit 47 ans plus tard, que paraît le premier mémoire, établissant la formule développée de cette molécule, celui d'Otto Lange, A. Wennerberg et M. Widmann (3). La synthèse effectuée par ces auteurs consiste à traiter le

(1) A. 1870, t. 156, p. 332.

(2) A. 1874, t. 174, p. 185.

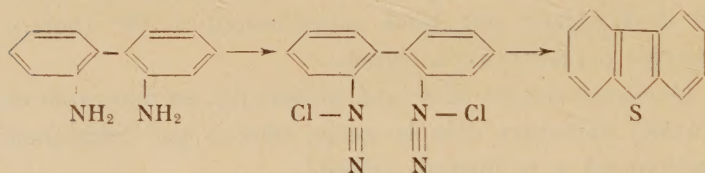
(3) C. 1921, t. 2, p. 265.

2-2'-dihydroxydiphényle par le pentasulfure de phosphore, qui conduit à la formation du sulfure de diphénylène,

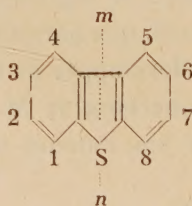


mais avec des rendements très faibles (5%). M. Pomonis (1), qui a repris cette opération, est arrivé dans les meilleures conditions à des rendements variant de 7 à 9 %.

Une autre synthèse, récemment publiée par Heinz-Werner - Schwechten (2), confirme cette structure. L'auteur prépare avec de bons rendements, cependant non indiqués, le sulfure de diphenylène à partir du 2-2'-diaminodiphényle :



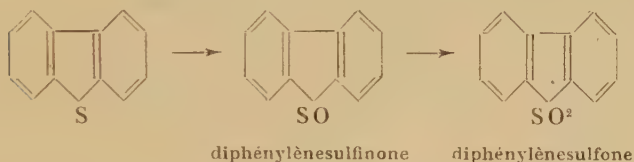
La structure du squelette de diphenylènesulfure met en évidence une seule symétrie possible ; dans ce cas, la ligne *mn* représente la trace du plan de symétrie :



(1) Thèse de l'Université de Nancy, 1926.

(2) *B.* 1932, t. 2, p. 1608.

Cette molécule extrêmement intéressante peut donner, par oxydation, naissance à deux autres molécules d'une constitution analogue :



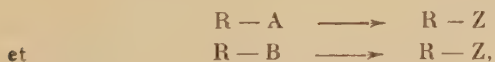
M. Courtot et plusieurs de ses collaborateurs ont étudié la préparation de nombreux dérivés du sulfure de diphénylène. Dans les cas de dérivés d'halogénéation, de nitration directe et de dérivés monosulfonés, ces deux dernières faites dans les conditions décrites par M. Pomonis, on peut montrer que les substituants se placent dans les mêmes positions et symétriquement.

Pour cela, considérons deux dérivés monosubstitués différents, représentés schématiquement par la formule brute :



A et B étant des substituants ;

et, si chacun de ces deux corps peut donner par des transformations différentes :



de l'identité de deux dérivés $R-Z$ à partir de $R-A$ et de $R-B$, on peut conclure que les deux substituants A et B se fixent au radical R dans le même endroit, s'il n'y a pas de transpositions dans une des transformations.

Nous avons vérifié par cette voie (1) que les substituants NO^2 et SO^3H se placent dans la même position dans la molécule de sulfure de diphénylène par la série de transformations représentées par le schéma :



Quant à la symétrie des substitutions des groupements cités plus haut, considérons une molécule symétrique que nous présenterons sous la forme schématique la plus générale :



Si nous désignons par X et X' deux substituants différents, nous pouvons envisager la formation en premier lieu du corps :



qui lui, à son tour, peut donner :



Par ailleurs, si on effectue d'abord la monosubstitution



(dans ce cas, rappelons que X' se placera à la même position que X dans (1), comme nous l'avons démontré précédemment) pour former à la suite :

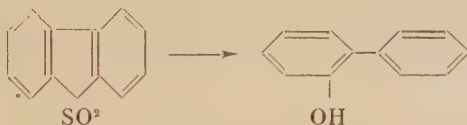


(1) COURTOT (Ch.) et KELNER (J.). — *C. R.* 1934., t. 198, p. 2003.

l'établissement de l'identité des deux corps (2) et (4) permet de conclure à la symétrie des deux substituants X et X'. MM. Courtot et Kelner (1) ont appliqué ce principe où X et X' correspondent aux groupements Br — et NO², et, d'autre part, M. Pomonis (*loco citato*) a établi que la symétrie s'effectue également dans le cas où X et X' sont remplacés par SO³H et NO².

Avant d'aborder la question de la démonstration de la formule des dérivés mono- et bisubstitués, nous croyons utile d'étudier les possibilités de passage de la série du diphenylènesulfure à la série diphénylique et inversement. Plusieurs exemples démontrent que la diphenylènesulfone ainsi que certains de ses dérivés, soumis à l'action de la fusion alcaline, donnent des dérivés correspondants dans la série diphénylique. Ce mode de passage, le seul d'ailleurs, sauf erreur, est particulièrement délicat, car les conditions de fusion peuvent faire varier sensiblement la nature des produits obtenus. La fonction — SO² — peut donner naissance au groupe SO³H, qui lui-même sous influence des alcalis peut se transformer en groupement — OH.

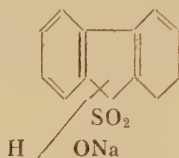
Weisberger et Krüber (2) obtiennent de cette façon le 2-hydroxydiphényle par fusion de la diphenylènesulfone :



(1) COURTOT et KELNER. — *C. R.* 1934, t. 198, p. 2003 (Une partie de ce travail a été exécutée par M. P. Chiffert, que nous remercions cordialement).

(2) *C.* 1920, t. 4, p. 611.

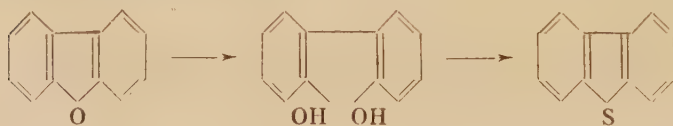
MM. Courtot et Chaix (1) ont montré que dans ce cas, par fusion alcaline plus ménagée, on peut s'arrêter au terme intermédiaire ; le 2-sulfo-diphényle :



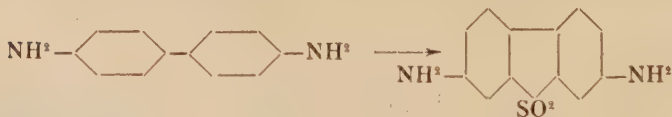
Bien que les conditions de l'opération soient souvent très difficiles à trouver, les auteurs arrivent à d'excellents rendements.

Si le passage de la série du diphénylesulfure à la série diphénylique ne peut s'effectuer, jusqu'à présent, que par fusions alcalines des sulfones correspondantes, inversement, le passage de la série du diphényle à la série du diphénylènesulfure peut s'effectuer par plusieurs méthodes.

1° Ainsi il suffit de rappeler la synthèse de Otto Lange et de ses collaborateurs :



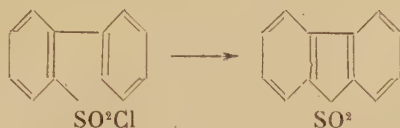
2° Griess et Duisberg (2) préparent la 2-7 diaminosulfone par action de l'oléum sur le sulfate de benzidine :



(1) *C. R.* 1931, t. 172, p. 1667.

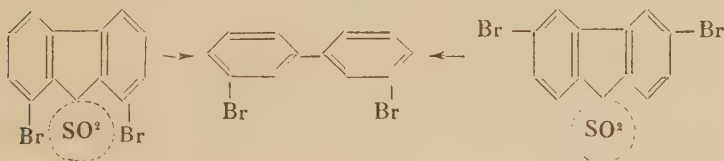
(2) *Fdl.* 1885, t. 1, p. 498. *D. R. P.*, 33088.

3^o MM. Courtot et Chaix ont étudié récemment la synthèse de la diphenylènesulfone et de ses dérivés au moyen de la méthode de Friedel et Crafts, par cyclisation du 2-sulfochlorure de diphenyle ou de ses produits de substitutions (1) et (3) :



4^o M. Évain (4), par cyclisation au moyen de l'acide sulfurique concentré, obtient la 2-7- dibromodiphenylène-sulfone à partir de l'acide 4-4' dibromodiphenyle 2- sulfonique.

Ceci posé, par fusion alcaline de la diaminodiphenylènesulfone, M. Pomonis avait cru fixer la position des substituants en 2-7, mais par action des alcalis fondus sur la dibromodiphenylènesulfone (2), après élimination du groupement SO^3H , formé intermédiairement, on obtient le 3-3' dibromodiphenyle, ce qui conduit à conclure que les substituants se placent en 1,8 ou en 3,6 par rapport au soufre :



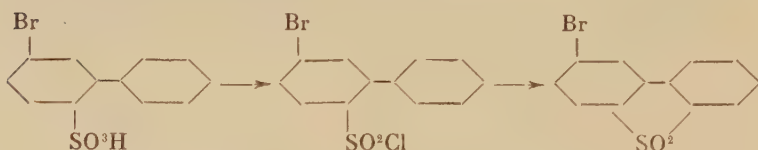
(1) *Bull. Soc. Chim.* 1933, t. 53, p. 700.

(2) *C. R.* 1931, t. 172, p. 1667.

(3) *C. R.* 1934, t. 198, p. 2262.

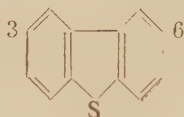
(4) Thèse d'Ingénieur-Docteur, Nancy, 1933.

Pour établir donc définitivement la position de deux atomes de brome, M. Courtot (1) a effectué la cyclisation des 5-bromo- et 5-chloro-2-sulfodiphényle :



La monobromodiphénylènesulfone, obtenue de cette façon, s'était montrée identique à celle préparée par oxydation du monobromodiphénylènesulfure, obtenu lui-même par bromuration directe.

De cette façon, il est établi que les substituants se placent dans la molécule de diphénylènesulfure dans les positions 3 et 6 :



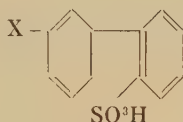
Considérons maintenant le cas des dérivés monosubstitués. Si, par fusion alcaline des monohalogéno-diphénylènesulfones, on obtenait un acide monohalogéno-diphénylènesulfonique, quelles seraient les positions relatives du groupement SO^3H et de l'halogène dans cet acide? Deux cas possibles peuvent avoir lieu :

1° Lors de l'ouverture du cycle médiant, le groupement SO^3H se fixerait sur le noyau benzénique où se trouve l'halogène X :



(1) *C. R.* 1934, t. 198, p. 2262.

2° Le groupement SO^3H va se fixer sur le noyau benzénique non substitué :



Par suite des difficultés inhérentes à la préparation et à la fusion alcaline de la 3-monochloro-diphénylènesulfone, M. Évain (1) n'a pu résoudre jusqu'ici nettement cette question.

Nous avons repris ce problème dans le cas de la 3-chloro et 3-bromodiphénylènesulfone ; ainsi nous avons soumis ces corps à l'action de la fusion alcaline, mais qu'elle ne fut pas notre surprise, lorsque nous avons constaté les départs d'halogènes, avant l'ouverture de la chaîne médiane. Pour nous assurer de l'influence de la monosubstitution, nous avons traité dans des conditions identiques la 3-6-dichlorodiphénylènesulfone, mais, cette fois-ci, nous avons diagnostiqué la formation de 5-5'-dichloro-2-sulfodiphényle. Rappelons que MM. Courtot et Chaix (2), par fusion alcaline de la 3-6 dibromodiphénylènesulfone, sont arrivés par la même voie au 5-5'-dibromo-2-sulfodiphényle, donc à un résultat analogue.

Nous avons également tenu à vérifier si le groupement OH, porté par la molécule de diphénylènesulfone, apporte une substantivité dans le cas des colorants azoïques ; nous avons préparé à cet effet quelques colorants de ce phénol.

(1) Thèse d'Ingénieur-Docteur, Nancy, 1933, p. 56.

(2) *C. R.* 1931, t. 172. p. 1667.

Toutes les réactions de synthèse du sulfure de diphénylène, précédemment décrites, nous ont paru peu commodes, soit à cause des faibles rendements, soit en raison des difficultés que présentent les préparations des matières premières, aussi nous avons préparé le sulfure de diphénylène qui fut le produit de départ de nos recherches, par action de l'amidure de sodium sur la diphénylesulfinone.

L'action de l'amidure de sodium sur ce corps est très compliquée, comme nous allons le voir dans notre exposé, donnant naissance à un certain nombre de produits secondaires. Si le mécanisme de déshydratation de la diphénylesulfinone nous échappe encore maintenant, nous avons tenté d'expliquer le mécanisme de formation des corps formés à côté du sulfure de diphénylène au cours de cette réaction.

Notre étude sera divisée en trois chapitres :

CHAPITRE PREMIER

Préparation du sulfure de diphénylène par la méthode Schönberg. Étude de l'influence des facteurs : concentration, vitesse de chauffage, sur les rendements. Étude du mécanisme de formation de produits secondaires dans cette opération. Préparation de l'hydrure de sodium par hydrogénation sous pression constante et, incidemment : Essai de réduction de la diphénylesulfone.

CHAPITRE 2

Préparation du monothiol du sulfure de diphénylène par deux méthodes :

Par réduction du monosulfodiphénylènesulfure,
Par décomposition de l'éther xanthogénique.

Préparation et caractérisation de l'acide monosulfinique du sulfure de diphénylène.

CHAPITRE 3

Étude des actions des alcalis fondus sur les corps suivants :

3-monosulfo-diphénylènesulfure ;		
3- — — sulfone ;		
3-monochloro — —		
3-monobromo — —		
3-6-dichloro — —		
3-monosulfo — —		
3-6-disulfo — —		

Étude des colorants azoïques du 3-monohydroxydiphénylènesulfure et de la 3-monohydroxydiphénylènesulfone.

Ce travail a été exécuté entièrement au laboratoire de matières colorantes de l'Institut Chimique de la Faculté des Sciences de Nancy, sous la bienveillante direction de M. le Professeur Ch. Courtot, qui me l'a inspiré. Que mon Maître veuille bien me permettre de lui exprimer ici les sentiments de ma profonde reconnaissance et gratitude, pour les conseils éclairés et encouragements qu'il n'a jamais cessé de me prodiguer.

Je prie M. Guntz, Directeur honoraire de l'Institut Chimique, qui a bien voulu accepter la présidence du Jury de thèse, d'accepter mes remerciements les plus respectueux.

Qu'il me soit également permis de remercier M. Travers, Directeur de l'Institut Chimique, pour l'hospitalité et les nombreuses facilités accordées au cours de ce travail.

Je tiens à remercier mon camarade M. Chaix, dont l'expérience et la compétence dans la matière m'ont été souvent très utiles.

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE DE L'ACTION DE L'AMIDURE DE SODIUM SUR LA DIPHÉNYLE SULFINONE

Préparation du Sulfure de Diphenylène

Modes de formation et de préparation.

Rappelons brièvement les modes de formation de ce corps. Ce fut Stenhouse (1) qui l'a obtenu la première fois, en 1870, en faisant passer les vapeurs de sulfure de diphenyle dans un tube de fer rempli de clous et chauffé à 400°. Cet auteur lui a attribué la formule brute $C^{12}H^{10}S$, croyant qu'il se trouvait en présence de l'isomère du sulfure de diphenyle et l'a nommé le sulfure de paraphenyle; en 1874, Graebe (2), reprenant ce travail, est arrivé à démontrer que ce corps correspondait à la formule $C^{12}H^8S$ et lui donna le nom de sulfure de diphenylène. Le rendement de cette opération ne dépasse pas 5 %. Plus tard, en 1901, Weissgerber et Kramer (3) décèlent le sulfure de diphenylène dans le goudron de houille et surtout

(1) *A.* 1870, t. 156, p. 332.

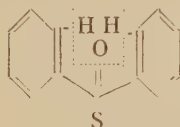
(2) *A.* 1874, t. 174, p. 185.

(3) *B.* 1901, t. 34, p. 1665.

dans le fluorène brut, ce qui fut confirmé par Otto Lange (1) en 1921. A la même époque Otto Lange, A. Wennerberg et M. Windman (2) publient un procédé de préparation de sulfure de diphénylène, qui consiste à traiter le dihydroxy-2-2'-diphényle par le pentasulfure de phosphore; mais le rendement de cette opération est encore très faible (7 à 9 %).

Récemment, Heintz-Werner-Schwechten (3) ont indiqué un autre mode de formation du sulfure de diphénylène. Les auteurs allemands l'obtiennent par action du bidiazo du 2-2'-diaminodiphényle sur du sulfocyanate de potasse.

Mais, à notre avis, le procédé le plus commode de préparation consiste à déshydrater, par l'amidure de sodium, la diphényle sulfinone, comme l'a fait Schönberg, suivant le schéma ci-dessous :



Nous allons donc décrire, d'une façon brève, la préparation de la diphénylesulfinone, puis étudier plus complètement l'action de l'amidure de sodium sur ce corps.

(1) *C.* 1921, t. 2, p. 265.

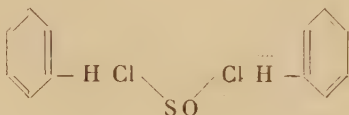
(2) *Fdl.* 1921, t. 13, p. 262.

(3) *B.* 1932, t. 2, p. 1608.

Préparation du diphénylènesulfure par déshydratation de la diphénylesulfinone.

Préparation de la diphénylesulfinone.

La diphénylesulfinone prend naissance par action du chlorure de thionyle sur le benzène anhydre en présence du chlorure d'aluminium qui joue ici le rôle d'agent de condensation :



Mode opératoire. — Dans 2 litres de benzène anhydre et pur on dissout 600 gr. de chlorure d'aluminium anhydre pulvérisé. On chauffe le mélange en agitant jusqu'à dissolution à peu près complète. On refroidit alors la solution jusqu'à + 5° et, en maintenant cette température, on ajoute goutte à goutte 500 gr. de chlorure de thionyle, tout en continuant d'agiter énergiquement. L'acide chlorhydrique se dégage en abondance. L'addition de chlorure de thionyle terminée, on ajoute encore 1000 cc de benzène et on porte alors la température à 60° pour la maintenir pendant une demi-heure environ. Après refroidissement, on hydrolyse la solution benzénique par de la glace additionnée d'acide chlorhydrique. On sépare par décantation les 2 couches et on extrait au benzène les eaux d'hydrolyse. Les solutions benzéniques réunies sont lavées à l'eau jusqu'à l'élimination complète de l'acidité, séchées ensuite sur du sulfate de soude anhydre et, après

filtration, distillées. On obtient ainsi 838 gr. de produit brut, légèrement jaune, fondant à 70° (point de fusion théorique $F = 71^{\circ}$ corr.). Le rendement de cette opération est donc très voisin de la théorie (99 %).

**Étude de l'action de l'amidure de sodium
sur la diphénylesulfinone.**

Comme nous l'avons déjà dit, ce corps prend naissance par action de l'amidure de sodium sur la diphénylesulfinone. Cette réaction est due à Schönberg (1) et a été reprise successivement, dans le laboratoire de Monsieur le Professeur Courtot, par MM. Pomonis (2), Tchang-Han-Liang (3), Nicolas (4), Chaix (5). Ces auteurs ont augmenté considérablement le rendement, grâce à une étude détaillée. M. Tchang-Han-Liang a remarqué qu'au-dessous d'une certaine concentration de la diphénylesulfinone dans le solvant mis en œuvre, la déshydratation de la diphénylesulfinone n'a pas lieu. En reprenant ce travail, en vue d'augmenter le rendement, nous nous sommes livré à une étude systématique de l'influence de la concentration et, par ailleurs, étant donnés la durée et le nombre des opérations effectuées, nous avons tenu à déterminer la durée optima. Nous allons donc décrire un mode opératoire suivi pour tous ces essais et nous examinerons ensuite séparément les facteurs : concentration et durée de chauffage.

Mode opératoire. — Nous dissolvons 202 gr. de diphénylesulfinone pure et sèche dans une quantité déterminée

(1) *B.* 1923, t. 56, p. 2275.

(2) Thèse de doctorat de l'Université de Nancy, 1926.

(3) Thèse de doctorat de l'Université de Nancy, 1928.

(4) Thèse de doctorat de l'Université de Nancy, 1928.

(5) *C. R.* 1932, t. 194, p. 1660.

de benzène anhydre (Voir plus loin le tableau). Nous introduisons cette solution dans un ballon à trois tubulures muni d'un système d'agitation mécanique, d'un réfrigérant ascendant et d'un thermomètre, et chauffons à l'ébullition au moyen d'un bain d'huile. Nous introduisons alors, en quatre fois, 200 gr. d'amidure de sodium, à une demi-heure d'intervalle, en agitant énergiquement. L'opération terminée, nous essorons à chaud l'excès d'amidure de sodium, qui se présente sous forme d'une masse noire que nous lavons encore soigneusement avec du benzène anhydre bouillant. Ceci fait, nous chassons le benzène par distillation et soumettons le produit solide à une distillation fractionnée sous vide. Le sulfure de diphénylène se trouve dans la portion 157°-220° sous 14 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$. Nous obtenons ainsi un produit solide légèrement jaune que nous dissolvons dans l'alcool bouillant. Par refroidissement de cette solution alcoolique, le sulfure de diphénylène cristallise en belles aiguilles, faiblement colorées en jaune pâle, que nous essorons. Le filtrat alcoolique laisse un produit huileux que nous soumettons à une nouvelle distillation sous vide (13 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$).

Nous recueillons deux fractions :

1° 155°-161° ; elle se présente sous forme d'une huile très peu colorée et qui est du sulfure de diphényle.

2° 200°-202°, constituée par la diphénylsulfinone non attaquée.

Étude de la variation des rendements par rapport à la concentration.

Dans le tableau ci-contre nous avons résumé les résultats de nos essais.

DIPHÉNYLE sulfinone	BENZÈNE	DIPHÉNYLÈNE sulfure obtenu	SULFURE de diphényle	DIPHÉNYLE sulfinone récupérée	RENDEMENT
grammes	en cc	grammes	grammes	grammes	en %
202	650	63	17	56	34
202	550	65	16	54	35
202	500	68	16	50	37
202	450	71	17	48	39

M. Nicolas (*loco citato*), en opérant avec une solution plus diluée (202 gr. de diphénylesulfinone dans 700 cc de benzène), n'a pas dépassé 33 % de rendement.

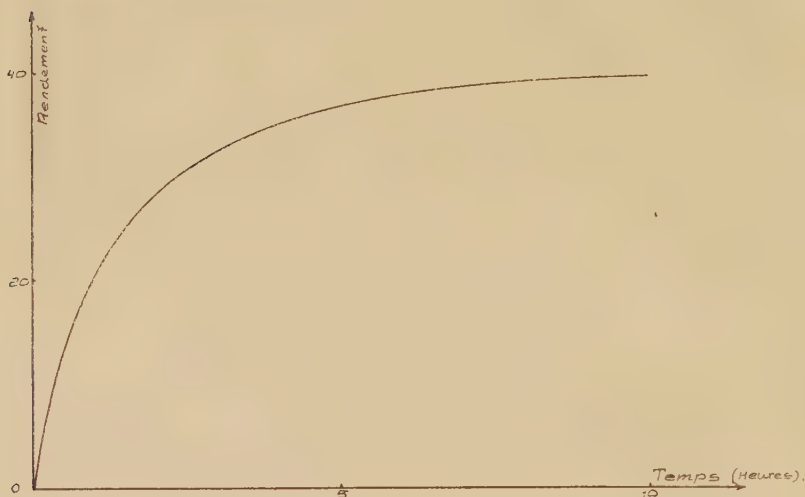
**Étude de la variation de rendement
par rapport à la durée de chauffage.**

Nous nous sommes également proposé de déterminer l'influence de la durée du chauffage sur le rendement en sulfure de diphénylène, toutes choses égales d'ailleurs, tous nos essais étant effectués à la même concentration, soit 202 gr. de diphénylesulfinone dans 450 cc de benzène.

Les résultats de ces expériences sont résumés dans le tableau suivant :

DURÉE DU CHAUFFAGE	RENDEMENT en sulfure de diphénylène
	%
30 minutes	13
1 heure	19
1 heure 1/2	24
2 heures	28
3 —	31
4 —	33
5 —	36
6 —	38
7 —	39
8 —	39
9 —	39

La courbe ci-dessous met nettement en évidence l'influence du temps.



D'après cette courbe, on voit que la vitesse de formation du diphénylènesulfure, relativement grande au début, décroît progressivement pour devenir presque nulle au bout de 7 à 8 heures de chauffage. Pratiquement donc, l'opération est terminée au bout de 7 heures.

Considérations sur le mécanisme de la réaction.

La déshydratation de la diphénylesulfinone par l'amidure de sodium industriel conduit non seulement à la formation de sulfure de diphénylène, mais aussi donne naissance à des produits secondaires. En effet MM. Courtot,

Chaix et Nicolas (1) ont décelé, à côté du produit principal, les quatre corps suivants :

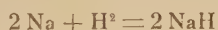
- 1° Aniline,
- 2° Acide benzènesulfinique,
- 3° Sulfure de diphényle,
- 4° Disulfure de diphényle.

Pour étudier le mécanisme de formation de ces corps, il nous faut tenir compte d'une impureté très fréquente de l'amidure de sodium industriel : l'hydrure de sodium, et de la formation, dans le milieu réactionnel, de soude caustique.

MM. Guntz et Benoît (2) expliquent la formation de l'hydrure de sodium lors de la préparation de l'amidure de sodium. Ils ont remarqué que la réaction de préparation :



marche de plus en plus lentement au fur et à mesure de la disparition du métal. Il se produit en outre une réaction :



qui explique la formation de l'hydrure. Parallèlement à ces deux réactions, il y en a une troisième, réversible.

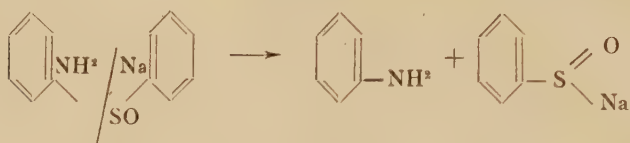


qui marche très rapidement dans le sens de droite à gauche, mais seulement en absence de sodium.

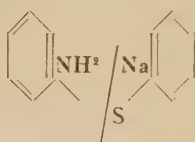
(1) *C. R.* 1932, t. 194, p. 1660.

(2) *Bull. Soc. Chim.* 1927, t. 41, p. 434.

Aniline. — L'aniline doit provenir de la coupure de la diphénylesulfinone par l'amidure de sodium suivant le schéma :

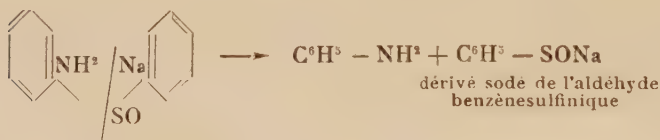


La réaction suivante ne se produit pas dans nos conditions expérimentales (1) :

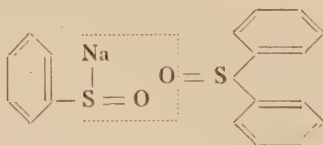


Acide benzènesulfinique. — On peut envisager plusieurs hypothèses sur l'origine de ce produit :

a) La coupure de la diphénylesulfinone par l'amidure de sodium pourrait s'effectuer suivant le schéma :



L'aldéhyde benzènesulfinique, corps très vraisemblablement fragile et instable, peut capter l'oxygène d'une autre molécule de diphénylesulfinone pour se transformer en acide benzène sulfinique :



(1) C. R. 1932, 194, p. 1837.

b) L'aldéhyde benzènesulfinique serait stable dans le milieu réactionnel et passerait à l'état d'acide sous l'influence de l'oxygène de l'air lors de l'hydrolyse.

c) L'aldéhyde benzènesulfinique réagit sur lui-même et, par cette auto-oxy-réduction, donne naissance au thiophénol et à l'acide benzènesulfinique d'après le schéma :



d) L'acide benzènesulfinique résulterait de l'action de la soude formée sur la diphenylènesulfinone :



e) Le sulfure de diphenyle se couperait sous l'influence de la soude pour donner l'aldéhyde benzènesulfinique qui s'oxyderait ensuite par un des processus envisagés plus haut :



Notons immédiatement que la soude reste sans action sur le diphenylesulfure et sur la diphenylesulfinone en solution dans le benzène bouillant (1). Pour discriminer entre les hypothèses restantes, concernant la formation de l'acide benzènesulfinique, il nous a paru nécessaire d'établir la présence soit de l'acide benzènesulfinique, soit de l'aldéhyde benzènesulfinique dans le milieu de

(1) NICOLAS. — Thèse de doctorat, Nancy, 1926, p. 47.

réaction, avant l'hydrolyse. D'autre part, il nous fallait parer à l'action éventuelle de l'oxygène de l'air durant le cours de la réaction.

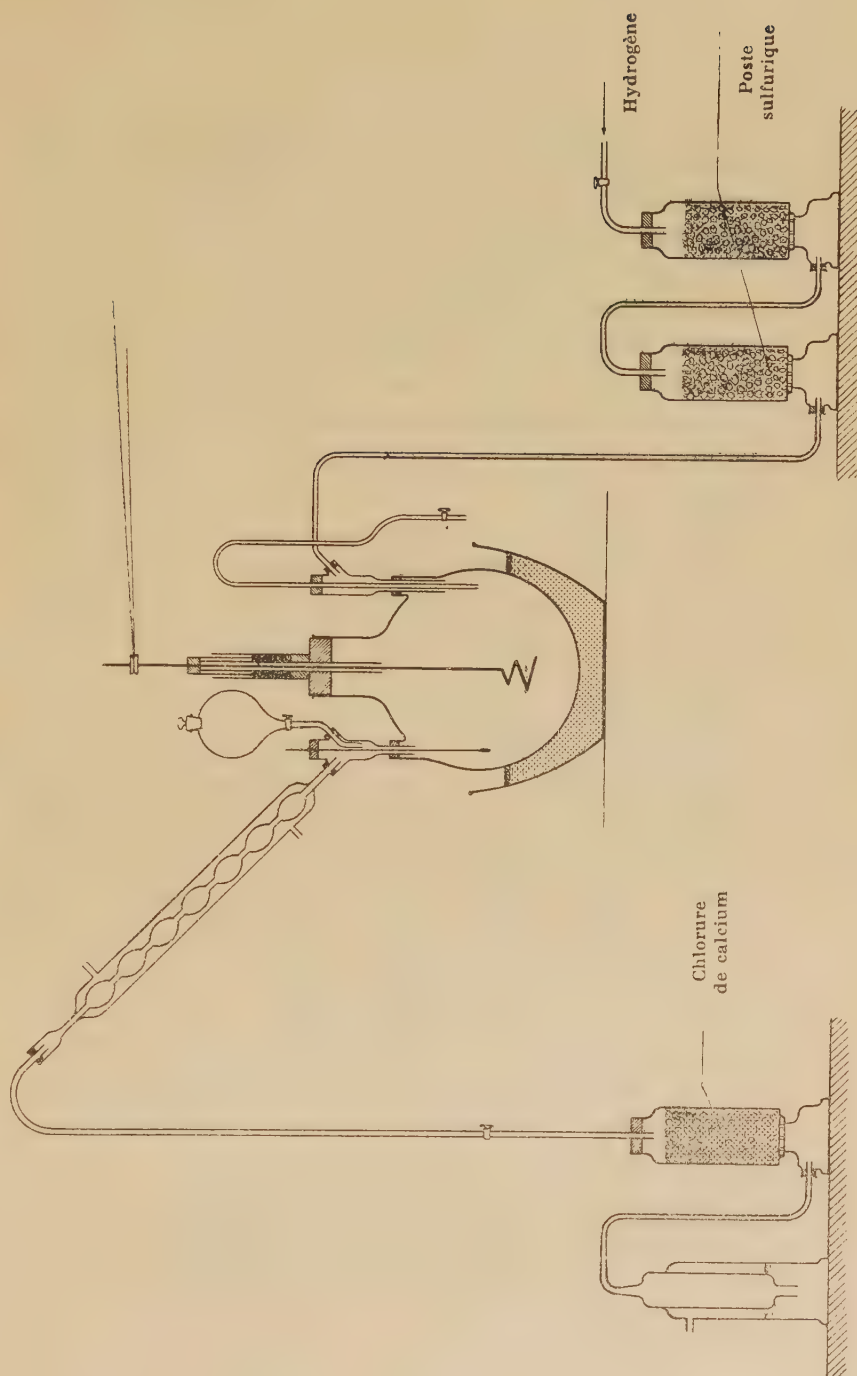
A cet effet, nous avons répété la préparation du sulfure de diphénylène en faisant passer, dès le début, un courant d'hydrogène. Avant l'hydrolyse, nous avons procédé à l'éthylation des dérivés sodés ; deux réactions pourraient avoir lieu :

1° Présence d'acide benzènesulfinique conduit à la phényle-éthylesulfone.

2° Présence de l'aldéhyde benzènesulfinique conduisant par contre à la phényle-éthylesulfinone.

Nous nous sommes servi du dispositif représenté par le schéma ci-contre :

SCHEMA D'APPAREIL D'ETHYLATION DES PRODUITS SECONDAIRES
DE LA PREPARATION DU DIPHENYLENE-SULFURE



Mode opératoire. — 200 gr. de diphénylesulfinone, dissous dans 450 cc de benzène anhydre et pur, sont versés dans un ballon à 3 tubulures, muni d'un agitateur mécanique. Nous ajoutons, en une fois, 100 gr. d'amidure de sodium ; au-dessus du liquide, nous faisons passer un courant d'hydrogène et chauffons à l'ébullition le mélange pendant 16 heures, sous agitation énergique. On constate, dès le début, un fort dégagement d'ammoniac dû à la deshydratation de la diphénylesulfinone. Le chauffage terminé, nous laissons refroidir la masse et se déposer l'amidure de sodium et extrayons alors au benzène un mélange constitué principalement de sulfure de diphénylène et de diphénylesulfinone non attaquée. Nous répétons plusieurs fois cette extraction de façon à éliminer quantitativement les produits solubles dans le benzène, tout en ayant soin de ne pas permettre à la masse pâteuse restée dans le ballon d'entrer en contact avec l'air. Ceci fait, nous ajoutons au moyen d'une ampoule à brome 400 cc de benzène et 320 gr. de bromure d'éthyle. Après introduction de ce dernier, la température s'élève progressivement pour atteindre 45° environ et y reste stationnaire pendant un certain temps. Nous chauffons alors la masse au bain-marie pendant 8 heures. Pendant cette période on constate que la température se maintient aux environs de 67°. Le chauffage terminé, après refroidissement, nous procédons à l'hydrolyse, en versant la masse avec beaucoup de précautions sur de la glace. L'hydrolyse est assez violente et suivie d'un dégagement d'ammoniac. Il se forme deux couches :

Aqueuse, contenant des produits basiques,
et benzénique, chargée des produits neutres.

Traitement et diagnostic des produits neutres.

On sépare les deux couches et on extrait plusieurs fois au benzène la solution aqueuse. Les solutions benzéniques sont réunies, lavées à l'acide chlorhydrique à 10 %, puis à une solution de bicarbonate de soude et enfin à l'eau et séchées ensuite sur du chlorure de calcium anhydre. Après distillation, il reste dans le ballon environ 15 gr. d'une huile couleur rouge foncé. Cette huile soumise à une distillation fractionnée sous vide, nous a donné les trois fractions suivantes :

1°	Passant entre	80°-130°
2°	— —	130°-192°
3°	— —	192°-273° sous 14 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

Au-dessus de cette température (273°), on observe une décomposition rapide. La 1^{re} fraction est soumise à une nouvelle distillation sous vide. La partie recueillie entre 85°-125°, soumise à l'analyse, accusait 23,96 % de soufre, mais redistillée de nouveau et soumise à l'analyse, a donné :

Analyse de soufre (Carius) :

S. P.	0,1246	SO ⁴ Ba	0,2132
Trouvé S % = 23,51			

Ceci nous a conduit à conclure que cette partie était constituée principalement par le phényle-étyle-sulfure, dont la teneur en soufre correspond à 23,19 % (valeur théorique), souillé légèrement par le thiophénol qui bout à 169° sous pression normale.

Les 2^e et 3^e fractions cristallisent déjà dans les ballons récepteurs, et laissent déposer un corps blanc.

L'analyse de ces cristaux nous a donné :

Soufre (Carius) pour la deuxième fraction :

P. F. = 45°	S. P. 0,1449	SO ⁴ Ba 0,2643
Trouvé S % = 25,72		

Pour la 3^e fraction :

P. F. = 47°	S. P. 0,1368	SO ⁴ Ba 0,2751
Trouvé S % = 27,61		

La teneur en soufre calculée pour :

Phényle-éthyle-sulfinone	S % = 20,25
Phényle-éthyle-sulfone	S % = 18,39
Disulfure de diphényle	S % = 29,35

La valeur élevée en soufre trouvée nous a suggéré l'idée que c'était un mélange contenant du disulfure de diphényle. En effet ces cristaux, soumis à plusieurs purifications dans l'éther de pétrole, laissent déposer d'abord un corps blanc fondant à 60° et ensuite un autre corps également blanc fondant à 43°. L'analyse de soufre de ces deux produits nous a donné respectivement :

Pour le corps	F = 60°	S. P. 0,1135	SO ⁴ Ba 0,2302	S % = 29,61
Pour le corps	F = 43°	S. P. 0,1451	SO ⁴ Ba 0,1967	S % = 18,61

Ce qui indique que le mélange primitif était constitué par le : disulfure de diphényle et la phényle-éthyle-sulfone.

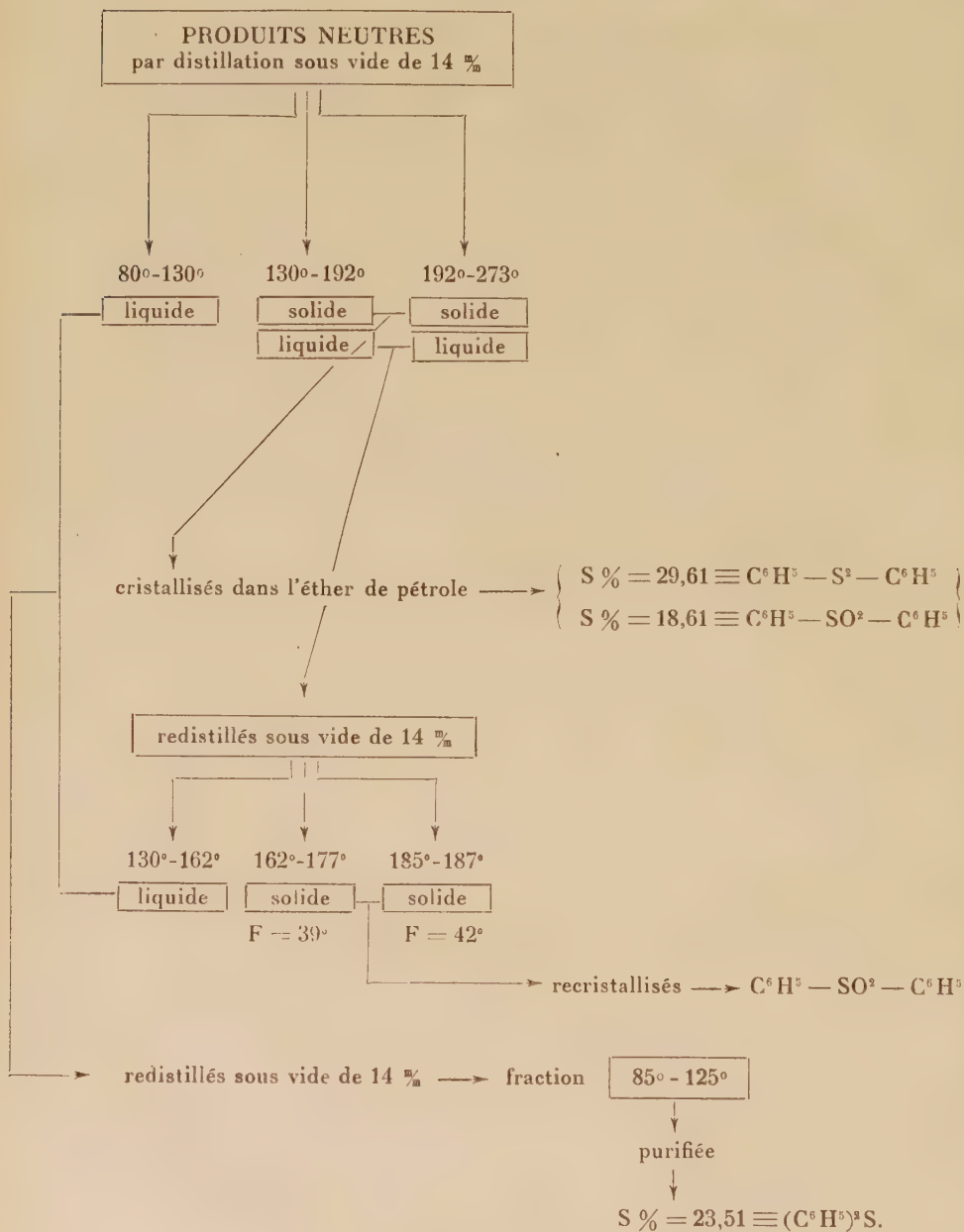
Les eaux-mères redistillées sous vide et refroidies énergiquement déposent un corps solide blanc fondant à 39° et qui, soumis à de nombreuses cristallisations dans l'éther de pétrole, fond à 43°, et qui est de la phényle-éthyle-sulfone.

CONCLUSION : L'éthylation n'étant pas totale, nous nous sommes borné à faire seulement des constatations qualitatives. Le diagnostic de la phényle-éthyle-sulfone (1), corrélativement à l'absence totale de la phényle-éthyle-sulfinone que nous ne pouvions pas déceler même à l'état de traces, nous permet de conclure à l'absence de l'aldéhyde benzènesulfinique dans le milieu réactionnel ; cet aldéhyde formé transitoirement réagit sur lui-même pour se transformer en acide benzènesulfinique. L'oxydation de l'aldéhyde benzènesulfinique aux dépens de la diphenylesulfinone, comme seconde hypothèse, peut être négligée, car comme nous allons voir plus loin, la réduction de cette dernière a surtout lieu grâce à la présence de l'hydrure de sodium dans le milieu réactionnel.

(1) OTTO. — *B.* 1880, 13, p. 1274.

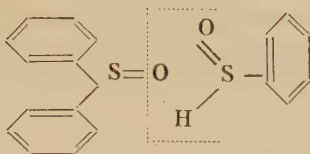
VOIR SCHEMA.

SCHEMA DE TRAITEMENT DES PRODUITS NEUTRES



Sulfure de diphényle. — Le sulfure de diphényle provient de la réduction de la diphénylsulfinone. Nous envisagerons deux hypothèses sur l'origine de cette réduction :

a) L'aldéhyde benzènesulfinique se combine à la diphénylsulfinone ainsi que nous l'avons vu précédemment :



b) L'hydrure de sodium, une des impuretés de l'amidure de sodium industriel, doué de propriétés réductrices très énergiques, réduirait la diphénylsulfinone pour donner le sulfure de diphényle :



Pour vérifier ces hypothèses nous fûmes donc amené à déterminer l'action de l'hydrure de sodium sur la diphénylsulfinone. Pour cela nous avons dosé l'hydrure de sodium dans l'amidure employé, par la méthode préconisée par MM. Guntz et Benoît (1). Nous en avons trouvé 3 %.

Analyse : S. P. 0,1240, lecture de volume d'hydrogène dégagé = 1,85 cc, température = 15°, volume corrigé = 1,75 cc :

$$\% \text{ NaH} = \frac{2 \times 24 \times 1,75 \times 100 \times 100}{0,1240 \times 2 \times 22400} = 3 \%$$

(1) *Bull. Soc. Chim.* 1927, 4^e Série, 41, p. 434.

N'ayant pu préparer l'hydrure de sodium exempt de sodium métallique, nous avons tenu à vérifier l'action du sodium pur sur la diphénylesulfinone dans les mêmes conditions, afin d'éviter éventuellement une fausse interprétation. Ainsi nous avons fait l'essai suivant :

2 gr. de sodium en fil ont été introduits dans un ballon contenant 10 gr. de diphénylesulfinone dissoute dans 100 gr. de toluène anhydre porté à l'ébullition. Au bout de 2 heures de chauffage, nous avons filtré le mélange, concentré le filtrat jusqu'à l'élimination complète du toluène. Nous avons ainsi récupéré intégralement les 10 gr. de diphénylesulfinone mis en œuvre.

Mode opératoire. — Environ 1,5 gr. d'hydrure de sodium fut rapidement introduit dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, contenant une solution de diphénylesulfinone dans du toluène anhydre (10 gr. dans 100 cc). Le mélange fut chauffé pendant une heure à l'ébullition et filtré après refroidissement. Après avoir chassé le solvant du filtrat nous avons obtenu environ 9 gr. d'une huile brute que nous avons soumise à une distillation fractionnée sous vide. Nous avons recueilli ainsi à côté de la diphénylesulfinone non attaquée une fraction, qui se présentait sous forme d'une huile incolore transparente passant entre 155°-160° sous 13 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$ et qui a été caractérisée facilement comme sulfure de diphényle par son indice de réfraction.

$$N_{15}^D = 1,6302$$

et par le dosage de soufre (Carius) :

S. P.	0,1933	SO ⁴ Ba	0.2437
Calculé pour	C ⁶ H ⁵ — S — C ⁶ H ⁵ .	S %	= 17,20
Trouvé		S %	= 17,31

CONCLUSION. — Ces résultats nous permettent de conclure que la formation de sulfure de diphényle est bien due à la réduction de la diphénylesulfinone par l'hydrure de sodium présent dans l'amidure de sodium industriel, que nous avons employé.

Disulfure de diphényle. — La formation de disulfure de diphényle est due à l'oxydation du thiophénate de soude, propriété générale de tous les thiophénols, qui s'oxydent en milieu alcalin, par l'oxygène de l'air, d'après le schéma :



Ainsi, comme nous l'avons déjà envisagé, il se forme, à côté de benzène-sulfinat de soude, le thiophénate, qui, lors de l'hydrolyse, passe en partie à l'état de disulfure de diphényle :



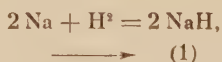
APPENDICE

Préparation de l'hydrure de sodium.

Troost et Hautefeuille (1), par passage de l'hydrogène sur du sodium chauffé à 350°, ont mis en évidence la formation d'un hydrure et lui ont attribué la formule Na^2H . Moissan (2), en reprenant cette préparation, a séparé l'hydrure NaH de l'excès de sodium métallique en utilisant le fait que le sodium se dissout dans l'ammoniac anhydre liquéfié, alors que l'hydrure de sodium reste insoluble.

D'après Kausch (3), on peut également obtenir de l'hydrure de sodium par action de l'hydrogène sur l'azoture de sodium à haute température. C'est un corps blanc, soluble dans le sodium et l'amalgame de sodium. C'est un réducteur énergétique.

La réaction :



est une réaction d'équilibre ; exothermique dans le sens (1). D'après la loi de déplacement de l'équilibre, une augmentation de pression et un abaissement de température favorisent la formation de l'hydrure de sodium, mais, d'autre part, une élévation de température

(1) *Bull. Soc. Chim.* 1875, t. 2, p. 369.

(2) *Bull. Soc. Chim.* 1902, t. 2, p. 718.

(3) *D. R. P.* 417508, 1925.

provoque une augmentation de la vitesse de réaction. Ephäim et Michel (1) ont montré qu'il faut environ 50 jours pour transformer $1/5^e$ de sodium à 90° , alors qu'entre 300° et 350° la vitesse de formation passe par un maximum.

Récemment Hugel et Friess (2) ont repris la question et ont fait agir de l'hydrogène sous pression (pression variant entre 70 et 140 kg.) sur du sodium chauffé à des températures comprises entre 235° et 425° . Les auteurs ont utilisé un dispositif spécial, composé essentiellement d'un autoclave en acier étiré, tournant horizontalement et chauffé par un brûleur à gaz à la partie inférieure. Il est muni d'appareils de mesure: thermomètre et manomètre. MM. Hugel et Friess ont montré que la « vitesse d'hydrogénation », qu'ils définissent comme étant la quantité d'hydrogène fixée par trois atomes-grammes de sodium pendant les cinq premières minutes de la réaction, passe par un maximum vers 300° :

TEMPÉRATURE	VITESSE D'HYDROGÉNATION
235°	331
310°	937
380°	312
425°	105

De l'examen du tableau dressé, il résulte qu'il suffit de 55 minutes à 235° pour fixer la quantité théorique d'hydrogène et 20 minutes pour fixer cette même quantité à 310° , alors qu'à 380° on ne peut guère hydrogéner plus de 80 % de sodium et 55 % à 425° .

(1) *Helv. Chim. Ac.* 1921, t. 4, p. 762.

(2) *Ann. Comb. Liq.*, Nov. 1931, p. 1110.

D'après les auteurs, « à 430° on voit que la quantité d'hydrogène fixée à chaud, soit 1,6 gr., est environ la moitié de celle nécessaire à la formation de 3 NaH, de telle sorte que si l'on pouvait écrire la formule de l'hydrure, on aurait :

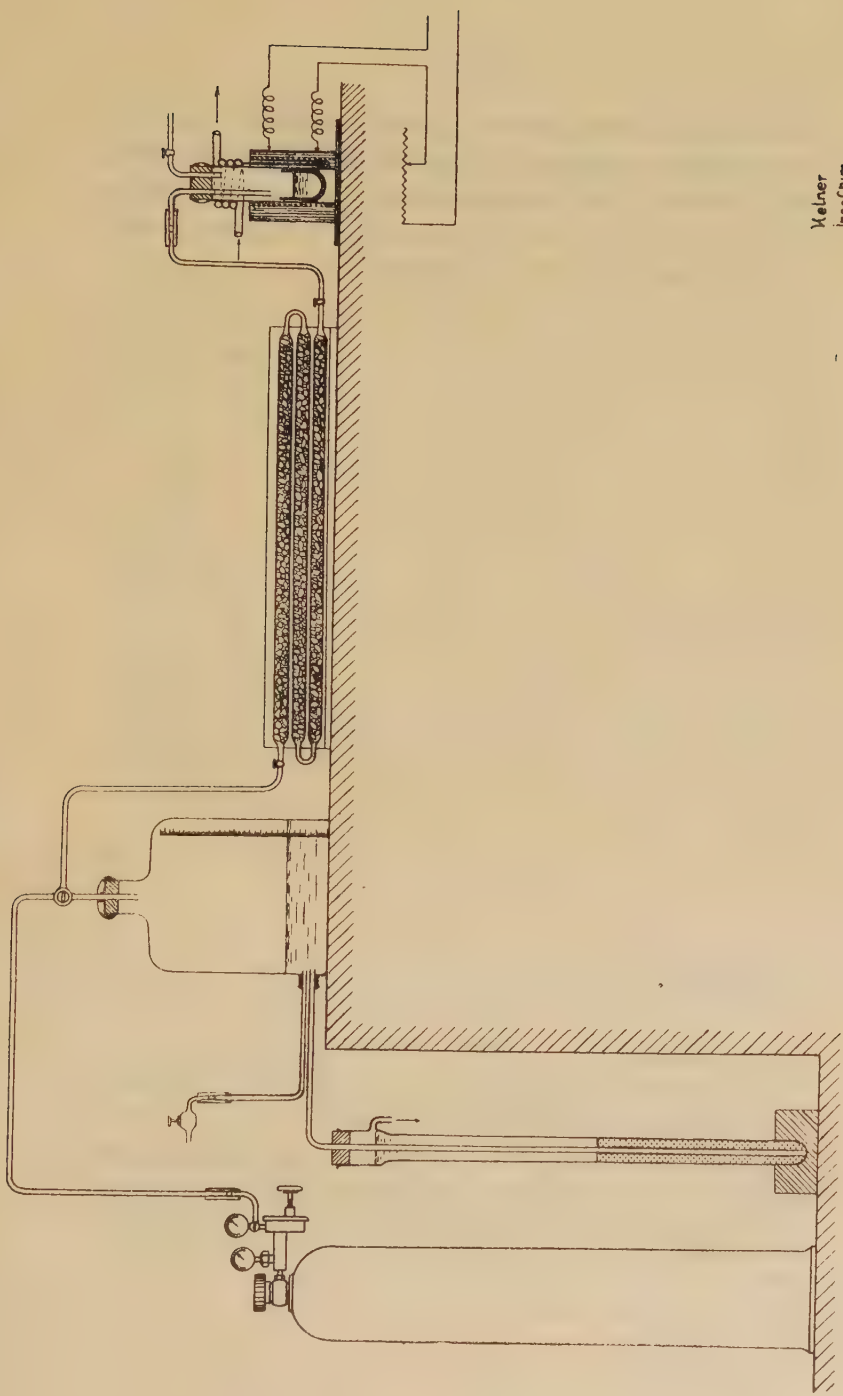


« Au cours du refroidissement sous pression, l'hydrure incomplet s'hydrogène de nouveau et donne l'hydrure complet NaH ».

A notre avis, ces expériences ne permettent pas de conclure à l'existence du composé intermédiaire, car la quantité d'hydrogène fixée est essentiellement fonction de la température de réaction et comme, d'autre part, la capacité calorifique de l'appareillage semble assez grande, le refroidissement doit s'effectuer suffisamment lentement pour que l'équilibre puisse être sensiblement atteint à toutes les températures, et, d'autre part, l'auteur n'a pas opéré à des températures ni à des pressions suffisamment constantes.

Le sodium ne réagissant pas sur une solution toluénique de diphénylsulfinone vers 110°, nous avons pensé que, dans notre cas, il n'était pas indispensable de recourir au matériel compliqué et naturellement coûteux employé par MM. Hugel et Friess pour obtenir de l'hydrure de sodium.

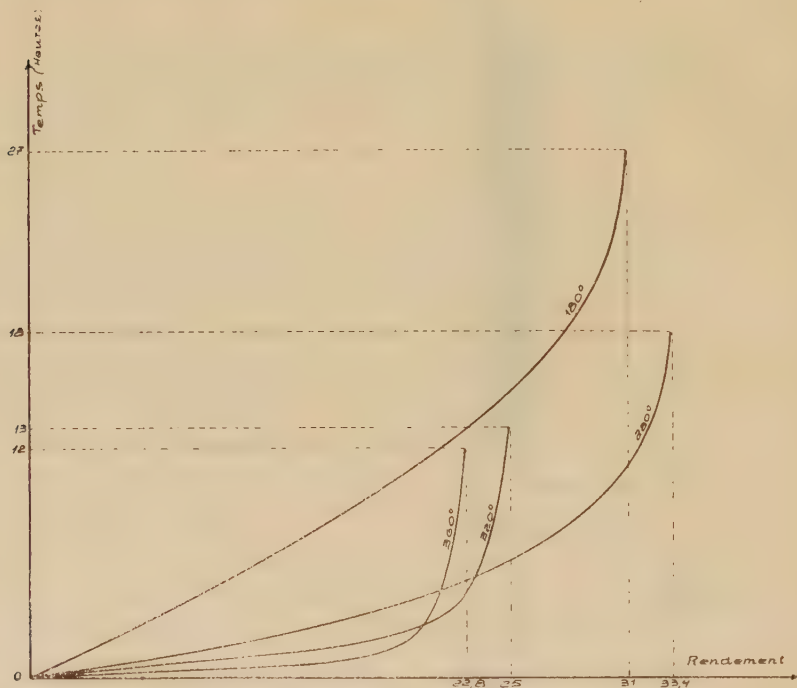
Nous nous sommes contentés de faire réagir sur du sodium chauffé à des températures variant de 180° à 360° de l'hydrogène sec, sous une pression relative de demi-atmosphère. Le sodium est contenu dans un creuset en fer, tout le reste de l'appareillage est en verre, l'appareil est représenté par le schéma ci-contre.



Hydrogénation du sodium

Kelner
Ing.-Chem

Ce dispositif nous permet à tout moment de mesurer, sous pression constante, la quantité d'hydrogène absorbé par le sodium. Les résultats obtenus sont consignés dans les courbes ci-dessous, représentant les pourcentages d'hydruure formé en fonction du temps.



Le caractère des courbes obtenues est conforme à la loi du déplacement d'équilibre ; on voit que l'absorption de l'hydrogène par le métal fondu s'effectue au début avec une vitesse relativement grande, pour devenir très faible à la fin de l'expérience. Nous tenons à remarquer que l'équilibre vrai n'était pas atteint, dans aucun de nos essais.

Analyse. — Nous avons dosé chaque fois la quantité d'hydrure formé, afin de vérifier les chiffres déduits de la lecture directe du volume d'hydrogène absorbé par le sodium.

Principe. — Le mélange sodium-hydrure de sodium est mis en suspension dans du toluène anhydre, auquel on ajoute au moyen d'une ampoule à brome, avec beaucoup de précautions, un mélange alcool-eau. On recueille le gaz dans un gazomètre, pouvant être remplacé, par exemple, par un grand ballon rempli initialement par de l'eau. Dans ce cas, on peut connaître le volume de gaz dégagé en jugeant la quantité d'eau déplacée. Un manomètre relié au montage indique la pression.

Soit V le volume de gaz obtenu par la lecture directe au gazomètre, t la température ambiante, P la pression atmosphérique au moment de l'expérience et p la pression lue au manomètre ; le volume d'hydrogène V_0 , ramené aux conditions normales (0° 760 $\frac{m}{m}$), sera donné par la formule :

$$V_0 = V \times \frac{P + p}{760} \times \frac{273}{273 + t}$$

D'autre part, sur la partie aqueuse de la liqueur alcaline obtenue, on titre l'alcalinité par l'acide sulfurique $\frac{N}{1}$ en présence de phtaléine de phénol. Si on désigne par n le nombre de centimètres cubes de cet acide, ajoutés pour la neutralisation de la soude formée, et par P_{Na} le poids de sodium contenu dans le mélange sodium-hydrure de sodium, on aura :

$$P_{Na} = 0,023 \, n \text{ grammes.}$$

Désignons par V_{Na} le volume d'hydrogène correspondant à ce poids P_{Na} . Dans ce cas nous aurons :

$$V_{Na} = \frac{22,4 \, n}{2} \text{ cm}^3.$$

La différence $V_o - V_{Na}$ correspond donc à l'hydrogène de l'hydrure de sodium. Ainsi la quantité d'hydrure formée Q , évaluée en pour cent de sodium initial, sera donnée par la formule :

$$Q = \frac{2 \times 23 \times 100 \times (V_o - V_{Na})}{22400 \times P_{Na}}$$

soit

$$Q = \frac{V \times \frac{P+p}{760} \times \frac{273}{273+t} \times \frac{22,4 \, n}{2} \times 200}{22,4 \, n}$$

Dans le tableau ci-dessous sont consignées les données numériques concernant les dosages des produits de quatre opérations :

TEMPÉRATURE d'hydro- génation	$\frac{n/40}{SO^4H^2} \frac{N}{1}$	t	V cm ³	p m/m Hg	P m/m Hg	POUR CENT de sodium transformé
degrés		degrés				
180	7,75	16	4566	36	749	28,6
280	11,25	17	6700	40	751	31,4
320	9,18	17	5201	39	748	23,7
360	9,65	18	5421	33	752	21,65

Comme nous l'avons dit plus haut, d'après la lecture du volume d'hydrogène absorbé, nous pouvons également calculer les pourcentages d'hydrure formé. Les chiffres, calculés de ces deux façons, diffèrent légèrement.

Cela vient du fait qu'il est très difficile, étant donnée la grande vitesse de diffusion d'hydrogène, de réaliser des appareils non soudés très étanches. Ainsi, au bout de 3-4 jours, nous avons constaté une perte d'hydrogène variant de 3 à 5 %.

•

Essai sur la réduction de la diphénylesulfone par l'hydrure de sodium.

Si les sulfinones se réduisent facilement en sulfures, par contre la fonction $-\text{SO}^2-$ oppose une grande résistance à l'action des réducteurs très énergiques. Même l'hydrogène naissant reste sans action sur la diphénylesulfone, comme l'a vérifié Otto (1) et, à notre connaissance, seuls Krafft et Vorster (2) sont parvenus à obtenir le diphénylesulfure par fusion de la diphénylesulfone avec du soufre :



Hepworth et Clapham (3) ont constaté la présence de sulfinone dans l'action des organomagnésiens sur les sulfochlorures aryliques et sur le chlorosulfonate d'éthyle et admettent, sans preuve expérimentale, la réduction, par le magnésien, de la sulfone préalablement formée.

Il nous semblait très intéressant d'essayer les propriétés réductrices énergiques de l'hydrure de sodium vis-à-vis du groupement $-\text{SO}^2-$. En effet, la diphénylesulfone sou-

(1) *B.* 1880, 13, 1275.

(2) *B.* 1893, 26, 2815.

(3) *Chem. Soc.* 1921, t. 119, p. 1188.

mise à l'action de ce réducteur s'est transformée en partie en diphénylesulfure, le sodium pur, comme nous l'avons vérifié dans les conditions expérimentales identiques, reste sans action sur cette sulfone.

Mode opératoire. — Nous avons introduit dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant 10 gr. de diphénylesulfone dissoute dans 100 gr. de toluène anhydre, et environ 4 gr. de l'alliage sodium-hydrure de sodium. Le tout fut chauffé pendant 2 heures à l'ébullition. Nous avons filtré la solution toluénique chaude et, après avoir chassé ce solvant, nous avons obtenu un produit visqueux brun, que nous avons soumis à une distillation fractionnée sous vide de 14 $\frac{\text{mm}}{\text{m}}$.

Cette distillation nous a donné :

2,2 gr. de diphénylesulfure passant 159°-163°
6,7 gr. de diphénylesulfone récupérée.

Le rendement en diphénylesulfure est égal à 26 %.

Nous avons caractérisé ce corps par son indice de réfraction :

$$N_{15}^D = 1,6302$$

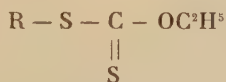
et par le dosage de soufre (Carius) :

S. P. 0,1501	SO ⁴ Ba 0,1891
Calculé pour C ¹² H ¹⁶ S.	S% = 17,2
Trouvé	S% = 17,34

CHAPITRE II

PRÉPARATIONS DU MONOTHIOL DU SULFURE DE DIPHÉNYLÈNE

Parmi les modes de préparation des thiols aromatiques, on ne possède aujourd'hui que deux méthodes qui donnent des résultats satisfaisants; la première consiste en la réduction des sulfochlorures, la seconde, en la saponification par les alcalis des éthers de l'acide xanthogénique



Nous étant posé pour but la préparation du monothiol du sulfure de diphénylène par les deux méthodes, en partant de produits différents, notamment à partir du dérivé mononitré et du dérivé monosulfoné du diphénylène sulfure, afin d'établir si le groupement SO^3H se place en la même position que le groupement NO^2 dans la molécule du sulfure de diphénylène, nous allons décrire les principes de ces deux procédés et la marche à suivre qui en résulte.

**Préparation du monothiol
du sulfure de diphénylène par la réduction
du monosulfochlorure correspondant.**

Cette méthode est due à VOGT (1). D'une façon générale, en partant d'une molécule non substituée, on passe au thiol par les trois étapes principales :

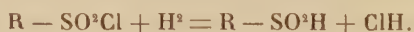
Formation du sulfonate,

Formation du sulfochlorure,

Réduction du sulfochlorure.

Nous ne dirons rien sur les deux premières opérations, qui ne présentent généralement pas de difficultés; par contre, nous allons décrire avec quelques détails la réduction du sulfochlorure.

Le groupe SO^2Cl n'est pas réduit d'un seul bond en groupe SH . La réaction se passe sans doute par plusieurs étapes, dont une seule a été établie d'une façon certaine, comme l'a remarqué M. BOURGEOIS (2) : le sulfochlorure se transforme d'abord en acide sulfinique :

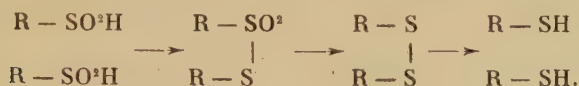


L'acide sulfinique formé, sous influence des réducteurs, donne probablement naissance à une gamme de termes transitoires dont la plupart n'ont qu'une existence

(1) *A.* 1861, t. 119, p. 142.

(2) *Rec. Trav. Pays-Bas* 1889, t. 18, p. 429.

éphémère. Le savant belge suppose que la réduction de l'acide sulfinique passe par les étapes suivantes :

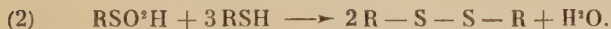


Par ailleurs, il y a formation de produits secondaires; l'origine de leur présence peut être due aux autres réactions secondaires décrites par OTTO (1).

En effet, comme cet auteur l'a remarqué, les acides sulfiniques peuvent se scinder dans l'eau, même étant en suspension, et surtout en présence d'acide chlorhydrique, pour donner naissance à l'acide sulfonique et à l'éther thiosulfonique :



L'acide sulfinique peut réagir d'autre part sur le thiol déjà formé pour donner le disulfure :



La formation de l'acide sulfonique dans la réaction (1) entraîne un abaissement de rendement en thiol, cet acide étant irréductible dans ces conditions. D'autre part, les pertes peuvent provenir de la formation du même acide par l'hydrolyse du sulfochlorure :



(1) A. 1868, t 145, p. 317.

Dans notre cas, la réaction (3) ne semble pas avoir une grande importance, car, comme nous allons voir plus loin, nous nous sommes livrés à cette vérification.

Ainsi, pour conclure, le point essentiel de la réduction du groupement SO^2Cl réside dans la formation d'acide sulfinique. Pour éviter, autant que possible, la réaction (1), il faut se placer dans des conditions dans lesquelles elle ne serait pas favorisée; pour cela, il est à conseiller de travailler à basse température (au-dessous de $+ 20^\circ$), aussi longtemps qu'on se trouve en présence de l'acide sulfinique libre.

Nous avons employé la poudre de zinc et l'acide chlorhydrique qui, mis en œuvre par petites quantités, fournissent l'hydrogène naissant, réduisant l'acide sulfinique en disulfure, qui lui à son tour se réduit plus difficilement en thiol, comme nous l'avons constaté d'ailleurs. Lorsqu'on est assuré de la disparition totale de l'acide sulfinique, on peut sans crainte élever alors la température pour faciliter la réduction du disulfure.

L'état physique de l'acide sulfinique et des produits intermédiaires joue aussi un rôle important dans la technique de la réduction. Souvent nous avons observé, dans nos premières expériences, la formation d'une masse gommeuse et compacte, dans laquelle s'englobe une partie de la poudre de zinc qui devient difficilement attaquable alors par l'acide chlorhydrique, ce qui entraîne fatalement l'abaissement du débit d'hydrogène, diminution de la surface sur laquelle peut s'exercer l'action réductrice, et, comme a dit Bourgeois (*loc. citato*) « on doit dans la pratique sacrifier quelque peu les rendements à la vitesse de l'opération ».

Préparation des matières premières.

Monosulfonate de soude du sulfure de diphénylène.

— Nous avons appliqué le mode opératoire préconisé par M. Pomonis (1), qui étudia le premier, dans le laboratoire de M. le professeur Courtot, la monosulfonation du sulfure de diphénylène. Au cours de notre travail, ayant à préparer des quantités assez importantes de monosulfodiphénylènesulfure, nous avons remarqué qu'il y avait formation d'une faible quantité du dérivé disulfoné (3 %). Ce détail, sans grande importance d'ailleurs, pouvait facilement échapper à cet auteur, qui a travaillé avec des quantités relativement petites de sulfure de diphénylène, corps peu accessible à l'époque.

Le monosulfochlorure de sulfure de diphénylène se fait aisément, comme indique M. Pomonis (*loco citato*), par action du pentachlorure de phosphore sur le sel de sodium de l'acide monosulfonique. D'autre part, nous avons établi que le passage par le sel de sodium n'est pas indispensable, car la variété anhydre de l'acide monosulfonique subit facilement l'action du pentachlorure de phosphore et donne directement, avec des rendements voisins de la théorie, le sulfochlorure.

On mélange une partie de monosulfodiphénylènesulfure anhydre avec 1,1 partie de pentachlorure de phosphore, qui entre immédiatement en réaction. On constate un échauffement de la masse, et il est souvent nécessaire de refroidir extérieurement le récipient. Il suffit de chauffer à la fin pendant une demi-heure à 100° pour

(1) Thèse de l'Université de Nancy, 1926.

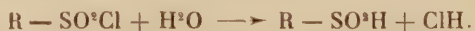
rendre la transformation complète. Cette façon d'opérer permet de réaliser une économie de temps appréciable, surtout quand on aura à préparer des quantités importantes de ce corps.

**Essais sur la stabilité du monosulfochlorure
du sulfure de diphénylène.**

Avant de soumettre le sulfochlorure à la réduction, nous avons voulu nous faire une idée sur la mobilité de son chlore vis-à-vis de l'eau. A cet effet nous avons mis en suspension dans l'eau une quantité déterminée de sulfochlorure pur, et abandonné pendant 48 heures à température normale. Nous avons, dans cet essai, récupéré par filtration la quantité intégrale de sulfochlorure, l'attaque étant négligeable.

Par ailleurs, nous avons fait l'essai suivant : 5,5 gr. de ce sulfochlorure sont mis dans un ballon contenant 150 cc d'eau. Le ballon est surmonté d'un réfrigérant ascendant; nous chauffons pendant 4 heures à l'ébullition. Après refroidissement, nous filtrons, lavons soigneusement le sulfochlorure non attaqué par l'eau, et dans le filtrat titrons l'acidité par de la soude $\frac{N}{2}$.

L'acidité totale est due non seulement à la formation de l'acide sulfonique, mais aussi à la présence de l'acide chlorhydrique formé simultanément.



DOSAGE. — $n=36$ est le nombre de centimètres cubes ajoutés pour la neutralisation.

Poids moléculaire du sulfochlorure : P. M. = 282.

La quantité de sulfochlorure transformée Q est :

$$Q = \frac{282 \times 36}{2 \times 2 \times 1000} = 2,5 \text{ gr.}$$

Ainsi, au bout de 4 heures de chauffage, 45,4 % de sulfochlorure ont subi l'effet de l'hydrolyse. Ces essais donnent une idée de la relativement grande stabilité de ce corps.

Préparation de l'acide monosulfidiphénylènesulfure.

D'une façon générale, les sulfochlorures soumis à l'action de la poudre de zinc donnent des sulfinites de zinc. On peut alors passer aux acides par déplacement par un acide plus fort. Si on fait agir de la poudre de zinc sèche, la réaction ne se produit qu'à une température relativement élevée et donne, à côté des sulfinites de zinc, des produits résineux, ce qui entraîne l'abaissement des rendements. L'action ionisante de l'eau facilite beaucoup l'attaque et conduit aux bons résultats. Nous croyons utile d'ajouter que, généralement, il faut chauffer la masse à une température voisine du point de fusion du sulfochlorure; les sulfochlorures aromatiques étant assez difficilement hydrolysables, on ne risque pas d'avoir des pertes sensibles dues à l'action de l'eau. Si, par ailleurs, le sulfochlorure a un point de fusion plus élevé que la température d'ébullition de l'eau, par exemple entre 130° et 160°, on a l'avantage de partir d'un produit brut, non purifié, fondant généralement plus bas, car cette fusion facilite énormément l'attaque. Soulignons aussi que cette réaction doit se faire en milieu rigoureusement neutre et, dans les cas où le sulfochlorure posséderait un point de

fusion très supérieur à 100°, l'emploi de solvant serait nécessaire. L'utilisation des alcools comme milieu réactionnel ne paraît pas indiquée, les sulfochlorures donnant facilement des éthers sulfoniques :



Mode opératoire. — 75 gr. de poudre de zinc sont mis en suspension dans un ballon de 500 cc contenant 150 cc d'eau et muni d'un dispositif d'agitation mécanique. Il se fait une masse pâteuse qu'on chauffe au bain-marie à 100°. Nous ajoutons par petites portions 25 gr. de sulfochlorure en agitant énergiquement. L'addition du sulfochlorure terminée, nous chauffons encore pendant deux heures. Ce temps est nécessaire pour transformer le sulfochlorure à l'état de sulfinite de zinc. Nous laissons refroidir la bouillie, et ajoutons 200 cc d'une solution de carbonate de soude à 10 % en continuant d'agiter et en chauffant progressivement jusqu'à 80°, pendant quatre heures. L'acide sulfinique formé passe dans la solution aqueuse à l'état de sel de sodium. On essore à chaud pour séparer le carbonate de zinc et le zinc métallique en excès du carbonate de soude. Par refroidissement lent, le sel de sodium cristallise en petits cristaux blancs. Nous ajoutons au filtrat ClH. L'acide monosulfinique du sulfure de diphénylène précipite sous forme d'une masse gommeuse légèrement colorée en jaune clair.

Nous purifions cet acide par recristallisation dans l'eau débarrassée d'air. Il est peu soluble dans les solvants organiques habituels. Assez bien soluble dans le chloroforme. Il cristallise en cristaux microcristallins de l'eau

chaude. C'est un corps peu stable, se transformant à l'air en acide monosulfonique du sulfure de diphenylène, variété hydratée ($F=173^{\circ}$) décrite par M. Pomonis (1). Laisse pendant un temps court à l'air, l'acide sulfinique s'hydrate facilement en absorbant une molécule d'eau. L'hydrate de cet acide fond à 121° . Le point de fusion de l'acide anhydre n'est pas tout à fait net; il commence à fondre vers 89° avec un trajet de fusion 89° - 94° . Exposé à la lumière, il s'altère également en prenant une teinte jaunâtre.

Nous avons déterminé la masse moléculaire de l'acide hydraté en titrant l'acidité d'une quantité déterminée, par de la soude titrée, en présence d'hélianthine :

S. P. 1,123 gr.	$T_{NaOH} = N/10$	$n = 43 \text{ cm}^3$
Calculé pour $C^{12}H^{10}O^3S^2$.	P. M. = 266	
Trouvé.	P. M. = 261	

Analyse de soufre (Carius) :

S. P. 0,1390	SO^4Ba 0,2587
Calculé pour $C^{12}H^{10}O^3S^2$.	S % = 25,8
Trouvé.	S % = 25,61

Nous obtenons dans cette opération 18 gr. d'acide, soit 82 % exigés par la théorie.

Étude des sels de l'acide monosulfinique du sulfure de diphenylène.

1° *Sel de sodium*. — Il a été obtenu par neutralisation de l'acide libre par une solution de soude. Soluble dans

(1) Thèse de l'Université de Nancy, 1926, p. 44.

l'eau chaude d'où il cristallise par refroidissement en cristaux blancs bien formés.

Analyse de soufre (Carius) :

S. P.	0,1468	SO ⁴ Ba	0,2547
Calculé.		S %	= 23,7
Trouvé.		S %	= 23,82

2° *Sel de baryum*. — Ce sel a été obtenu par neutralisation par CO²Ba de l'acide libre dans l'eau. On le purifie en le dissolvant dans l'eau chaude dans laquelle il est assez bien soluble. Recristallise par refroidissement en petits cristaux blancs.

Analyse de soufre (Carius) :

S. P.	0,1559	SO ⁴ Ba	0,2311
Calculé.		S %	= 20,28
Trouvé.		S %	= 20,33

Caractérisation de l'acide diphénylènesulfure monosulfinique.

Nous avons tenté de caractériser cet acide par la transformation en sulfichlorure. Nous n'avons malheureusement pas pu isoler ce corps, extrêmement fragile et instable, s'altérant facilement à l'atmosphère.

Mode opératoire. — Dans un ballon rigoureusement desséché, contenant 1/10 de molécule-gramme et refroidi extérieurement par le mélange glace et sel, nous ajoutons goutte à goutte 20 gr. de chlorure de thionyle. Chaque goutte provoque un dégagement important de gaz. La température ne doit pas dépasser 20°, car au delà on risque une décomposition brutale. L'addition de chlorure

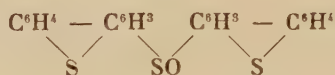
de thionyle terminée, nous laissons réagir pendant une heure aux environs de 15°. Ce temps passé, nous faisons le vide dans l'appareil pour chasser l'excès du chlorurant; ceci demande quatre heures environ. Le sulfichlorure resté dans le récipient se présente sous forme d'une liqueur verdâtre, peu soluble dans les solvants habituels, assez soluble dans le sulfure de carbone. Une tentative de cristallisation dans ce solvant n'a donné aucun résultat.

Préparation de di-diphénylènesulfuresulfinone.

Cependant nous avons tenté de caractériser ce sulfichlorure en faisant agir le produit brut sur une autre molécule de sulfure de diphénylène. D'une façon générale, les sulfichlorures peuvent donner par la réaction de Friedel et Crafts des sulfinones, avec d'autres molécules en présence de $\text{Cl}^{\text{a}}\text{Al}^2$ anhydre.

Mode opératoire. — On dissout 18 gr. de sulfure de diphénylène dans du sulfure de carbone anhydre, dans lequel nous avons mis en suspension 4 gr. de $\text{Cl}^{\text{a}}\text{Al}^2$ anhydre. On agite le mélange qui est refroidi extérieurement et on ajoute par petites portions la solution sulfocarbonique contenant environ 10 gr. de monosulfichlorure de diphénylène sulfure. On observe un fort dégagement d'acide chlorhydrique. La solution verte au début devient violette et noircit à la fin de la réaction. L'addition de sulfichlorure terminée, nous chauffons avec précautions pour atteindre 30° et laissons agir à cette température, pendant une demi-heure. Nous observons la formation d'un dépôt noir gommeux (combinaison chloro-aluminique). On essore, lave au sulfure de carbone pour le débarrasser du sulfure de diphény-

lène, très soluble dans ce solvant, et on procède à l'hydrolyse en milieu chlorhydrique. Cette hydrolyse est très lente, et elle est complétée par un léger chauffage en acidulant fortement par ClH concentré. Le produit noir se transforme alors petit à petit en une poudre jaune, qu'on recueille sur l'essoreuse. Elle est soluble dans le benzène et, par plusieurs cristallisations dans ce solvant, nous obtenons la di-diphénylènesulfuresulfinone, fondant à 260°.

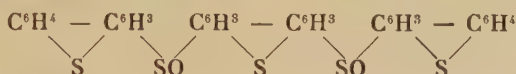


Analyse de soufre (Carius) :

S. P.	0,1565	SO ⁴ Ba	0,2532
Calculé pour C ²⁴ H ¹⁴ OS ³ .		S %	= 22,41
Trouvé		S %	= 22,20

La même sulfinone a été préparée par une autre voie. Notamment nous avons soumis le sulfure de diphénylène à l'action de SOCl² par la méthode de Friedel et Crafts. Dans cette opération, qui est très complexe, plusieurs corps semblent prendre naissance. Nous n'en avons caractérisé qu'un seul d'une façon certaine, grâce à sa solubilité dans le benzène : la di-diphénylènesulfuresulfinone, fondant à 260°. Il y a certainement formation de produits polymérisés donnant des complexes chloroaluminiques. Nous avons essayé d'isoler et de caractériser les corps formés à côté de la di-diphénylènesulfuresulfinone, mais sans succès. Cependant un produit s'extrayant au nitrobenzène a pu être isolé. Ce corps, fondant aux environs de 350° (bloc Maquenne), insoluble pratique-

ment dans tous les solvants habituels, sauf le nitrobenzène, analysé, accuse une teneur en soufre voisine de la disulfinone de tri-diphénylènesulfure :



Analyse de soufre (Carius) :

S. P. 0,1141	SO ⁴ Ba 0,2071
Calculé pour C ³⁶ H ³⁰ O ² S ³ .	S % = 24,8
Trouvé	S % = 24,9

2° *Mode opératoire.* — Nous dissolvons 37 gr. de diphénylènesulfure dans 200 cc de sulfure de carbone. Nous plaçons cette solution dans un ballon à trois tubulures contenant 8 gr. de Cl³Al³ anhydre pulvérisé. Le ballon, qui est muni d'un système d'agitation mécanique, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre, est plongé dans l'eau. Nous faisons couler goutte à goutte 12 gr. de Cl²SO. Le mélange s'échauffe lentement sans qu'on puisse constater un dégagement d'acide chlorhydrique appréciable. C'est vers 15° que la réaction atteint une allure normale. ClH se dégage abondamment. Au bout d'un certain temps il précipite de la solution sulfocarbonique une masse noire résineuse. L'addition de Cl²SO terminée, nous laissons le mélange pendant 2 heures à 15°, en continuant d'agiter énergiquement. Ceci fait, nous procédons à l'hydrolyse.

Nous obtenons deux couches : aqueuse et sulfocarbonique et un dépôt solide noir. Nous séparons la solution sulfocarbonique par filtration et décantation. Elle contient un peu de diphénylènesulfure non attaqué. Nous

mettons le produit solide en suspension dans l'eau additionnée de ClH. Petit à petit, comme il a été observé dans l'opération précédente, la résine noire se transforme en une poudre jaune clair. Nous l'essorons, lavons à l'eau jusqu'à neutralité complète et séchons.

Cette poudre est constituée par un mélange assez complexe. Nous la traitons par 300 cc de nitrobenzène à chaud. Tout n'est pas soluble. Nous filtrons et, après refroidissement, par addition de 100 cc d'éther de pétrole, un corps jaune se dépose, fondant vers 350°. On filtre. La solution nitrobenzénique concentrée jusqu'à un tiers de son volume laisse cristalliser la di-diphénylène-sulfuresulfinone qui, recristallisée dans le benzène, fond à 260° (corr.).

Analyse de soufre (Carius) :

S. P. 0,1068	SO ⁴ Ba 0,1728
Calculé pour C ²⁴ H ¹⁴ OS ³ .	S % = 22,42
Trouvé	S % = 22,21

Réduction de monosulfi-diphénylènesulfure en diphénylènesulfure-mono-thiol.

On réduit assez facilement le monosulfi-diphénylènesulfure par l'hydrogène naissant en milieu aqueux chlorhydrique.

Mode opératoire. — 18 gr. d'acide sulfinique sont mis en suspension dans 400 cc d'eau avec 15 gr. de poudre de zinc. On ajoute de l'acide chlorhydrique goutte à goutte. Il faut avoir soin de ne pas dépasser 15°. Au bout de 5 à 6 heures, pour compléter la réduction, on porte le récipient au bain-marie, en s'assurant que le milieu

de réaction contient toujours un excès de ClH en ajoutant une pincée de poudre de zinc. On chauffe pendant 2 à 3 heures à 90° , temps nécessaire pour la réduction du disulfure formé. Ceci fait, on refroidit le mélange, qu'on extrait à l'éther débarrassé des peroxydes d'éthyle, par distillation de ce solvant sur du sodium en ruban. Le thiophénol étant peu soluble dans l'éther, pas plus d'ailleurs que dans d'autres solvants organiques, il est nécessaire de faire de nombreuses extractions. Les solutions éthérées sont réunies et séchées sur du SO^{Na}_2 anhydre, filtrées et enfin distillées sous un vide léger en atmosphère réductrice. La plus grande partie de l'éther étant chassée, il se dépose un corps blanc jaunâtre qui, recristallisé dans le même solvant, fond à 81° environ.

C'est un corps peu stable, s'altérant facilement à la lumière. Très fragile vis-à-vis de l'oxygène de l'air, il s'oxyde facilement pour donner le disulfure de diphénylènesulfure. Pour ces raisons, il est difficile de déterminer exactement son point de fusion. Le sel de sodium est également très altérable. Par contre, il donne une série de dérivés très stables, bien cristallisés, qui permettent facilement de le caractériser.

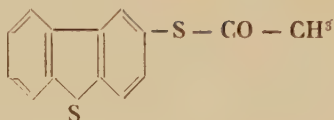
Analyse de soufre (Carius) :

S. P. 0,1118	SO^{Ba} 0,2429
Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{S}^2$	S % = 29,62
Trouvé	S % = 29,83

Étude des dérivés du mono-thiol-diphénylènesulfure.

Afin de caractériser le monothiol-diphénylènesulfure, nous avons préparé quelques dérivés.

1° *Dérivé acétylé :*

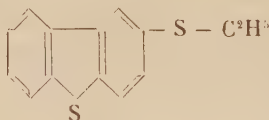


2 gr. de thiol fraîchement préparé sont dissous dans 200 cc de benzène anhydre et additionnés de quelques gouttes d'une solution de soude caustique à 10 %. On ajoute alors rapidement 1 gr. de chlorure d'acétyle et on chauffe au bain-marie sous réfrigérant ascendant pendant une demi-heure. Après refroidissement, on lave à l'eau la solution benzénique, qu'on décante et sèche sur du Cl°Ca anhydre. Après filtration, on réduit le volume de benzène de deux tiers. Il cristallise alors un corps blanc qui est le produit cherché. Nous le recrystallisons du benzène anhydre. Le dérivé acétylé est un corps blanc, peu soluble dans les solvants organiques habituels, fondant à 122° (corr.). Il se présente en lamelles assez bien formées.

Analyse de soufre (Carius) :

S. P. 0,0972	SO°Ba 0,1893
Calculé pour $\text{C}^{14}\text{H}^{10}\text{OS}^2$	S % = 24,80
Trouvé	S % = 24,71

2° *Dérivé éthylié :*

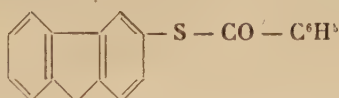


Le dérivé éthylé est préparé d'une façon absolument analogue à celle qui a donné le dérivé acétylé. Il cristallise lentement du benzène, mais assez impur. Le produit brut fond à 89°. Nous le recrystallisons deux fois dans l'éther de pétrole et arrivons à un produit fondant à 93°, sous forme de petits cubes blanc jaunâtre.

Analyse de soufre (Carius) :

S. P. 0,0709	SO ⁴ Ba 0,1372
Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁴ S ²	S% = 26,23
Trouvé	S% = 26,49

3° Dérivé benzoylé :



2 gr. de thiol sont dissous dans 200 cc de benzène anhydre. On ajoute 1,5 gr. de chlorure de benzoyle (quantité théorique + 10 %), et on chauffe pendant 1 heure au bain-marie sous réfrigérant ascendant. Le chauffage terminé, on concentre la solution benzénique qui, abandonnée, laisse cristalliser un corps sous forme de lamelles blanc jaunâtre. Pour le purifier nous procédons à une recrystallisation dans l'éther de pétrole et arrivons à un corps fondant à 116°. Contrairement aux dérivés éthylé et acétylé, il est assez soluble dans les solvants courants.

Analyse de soufre (Carius) :

S. P. 0,8790	SO ⁴ Ba 0,1293
Calculé pour C ¹⁹ H ¹⁴ OS ²	S% = 20,0
Trouvé	S% = 20,2

Disulfure de diphenylènesulfure

Ce corps se forme très facilement à partir du monothiol de diphenylènesulfure. Pour cela, il suffit d'extraire à l'éther ordinaire le thiol formé. On observe alors au bout d'un certain temps, surtout lorsqu'on laisse passer un courant d'air dans la solution étherée, une cristallisation en fines aiguilles bien formées, fondant à 175° (corr.).

Très réfractaire vis-à-vis de certains réducteurs, en particulier Na²S, il ne se réduit commodément que par l'hydrogène naissant vers 50°. Très peu soluble dans les solvants habituels. Bien soluble dans le sulfure de carbone.

Analyses :

Soufre (Carius) :

S. P. 0,1112	SO ⁴ Ba 0,2446
Calculé pour C ²⁴ H ¹⁴ S ⁴	S% = 29,9
Trouvé	S% = 30,2

Carbone et hydrogène :

S. P. 0,1345.	CO ² 0,3283.	H ² O 0.0416
Calculé pour C ²⁴ H ¹⁴ S ⁴	$\left. \begin{array}{l} \text{H} = 3,25 \% \\ \text{C} = 66,97 \% \end{array} \right\}$	
Trouvé	$\left. \begin{array}{l} \text{H} = 3,54 \% \\ \text{C} = 66,58 \% \end{array} \right\}$	

La faible solubilité de ce corps dans les solvants ne nous a pas permis de déterminer la masse moléculaire par le procédé habituel. Ainsi nous fûmes conduit à uti-

liser la méthode de Joly (cryoscopie dans le camphre), en appliquant la formule de Jouniaux (1) :

Poids de camphre : 10 gr. Première addition : 0,13. Deuxième addition : 0,87. Constante cryoscopique du camphre = 480. Premier abaissement de température : 1°55. Deuxième abaissement : 3°45.

La masse moléculaire est donnée par la formule :

$$M = \frac{P' \cdot P'' \cdot (c'' - c')}{c' \cdot c'' \cdot (P'' - P')} \cdot 480$$

dans laquelle P' et P'' désignent les pourcentages du corps après la première et la deuxième addition, par rapport au camphre. c' et c'' le premier et le second abaissement de température.

Calculé pour C ²⁴ H ¹⁴ S ⁴	M = 430
Trouvé.	M = 420

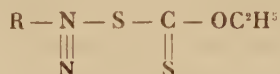
Préparation du monothiol-diphénylènesulfure par saponification de l'éther xanthogénique.

Cette méthode est due à Leuckart (2), qui a remarqué que les éthers xanthogéniques peuvent s'obtenir facilement en faisant agir sur l'éthyl-xanthogénate de potassium les chlorures de diazoïques aromatiques.

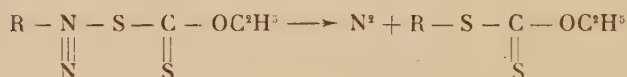
(1) *Bull. Soc. Chim.* 1912, t. 11, p. 722.

(2) *J. f. P. Ch.* 1890. (2) t. 41, p. 179, et brevet allemand n° 45120.

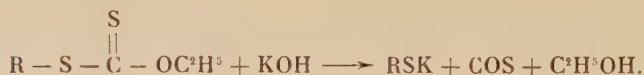
La réaction se fait en plusieurs phases. Il y a formation tout d'abord de l'éther diazoxanthogénique (1), qui d'après Bourgeois (*loco citato*) aurait la formule :



corps généralement très instable, se décomposant sous action de la chaleur, souvent même avec explosion, comme l'a constaté cet auteur pour donner l'éther xanthogénique :



L'éther xanthogénique, traité par l'alcali alcoolique, se saponifie en donnant le thiophénate, de l'oxysulfure de carbone et de l'alcool :



et enfin le thiophénate est mis en liberté de sa combinaison potassique en présence d'acide :



Préparation des matières premières.

Nous avons appliqué le mode opératoire préconisé par M. Nicolas (2) qui consiste en la nitration du sulfure de diphenylène en milieu acétique par NO^3H à 93 %, et à la

(1) *Rec. Trav. Pays-Bas* 1899, t. 18, p. 446.

(2) Thèse de l'Université de Nancy 1928, p. 54.

réduction du dérivé nitré par la poudre de zinc en milieu alcoolique. Rappelons, que lors de la nitration, deux produits prennent naissance; il se fait le mononitrodiphénylènesulfure et la diphénylènesulfinone provenant de l'action oxydante de l'acide nitrique sur une partie de diphénylènesulfure. Par réduction du mélange par la poudre de zinc, on obtient le mono-aminodiphénylènesulfure et le sulfure de diphénylène récupéré.

Remarque. — Nous avons observé souvent que le sulfure de diphénylène ainsi récupéré ne cristallisait pas dans son système cristallin habituel. Le sulfure de diphénylène, préparé par les méthodes habituelles, se présente en fines aiguilles transparentes et incolores, très fortement biréfringentes et s'éteignant parallèlement à l'allongement, alors que le sulfure de diphénylène récupéré se présente en lamelles jaunes, extrêmement minces, chatoyantes, fortement biréfringentes, présentant un léger dichroïsme allant du jaune clair au jaune foncé.

Mode opératoire. — 3,4 gr. de monoamino-diphénylènesulfure sont additionnés de 2,2 cc de ClH concentré et de quelques centimètres cubes d'eau. Le mélange est chauffé au bain-marie jusqu'à dissolution complète. On refroidit alors brusquement la solution du chlorhydrate formé et ce dernier précipite en cristaux très fins. On laisse couler alors dans la bouillie cristalline, maintenue elle-même en dessous de $+ 2^\circ$, une solution de nitrite de soude 18 gr./100 cc H^2O . 7,6 cc de cette solution suffisent pour rendre la diazotation totale. On la surveille au papier iodo-amidonné. On filtre le liquide sur un filtre en pâte de verre afin de le débarrasser de quelques impuretés. La solution du chlorure de diazoïque, limpide et légè-

ment colorée en jaune, est versée, goutte à goutte, dans une dissolution de 3 gr. d'éthyl-xanthogénate de potasse dans 5 cc d'eau, refroidie elle aussi à 0°. Chaque goutte arrivant au contact du xanthogénate produit un précipité jaune de l'éther diazoxanthogénique. Ce corps étant extrêmement instable commence à se décomposer déjà à la température de l'opération et se transforme en une huile rouge plus dense que l'eau. L'addition du chlorure de diazoïque terminée, on chauffe la masse avec précaution sur un bain de vapeur afin de rendre totale la décomposition de l'éther diazoïque. Il se dégage de l'azote en abondance. On règle la chauffe de façon à ne pas dépasser 40°. L'éther diphénylènesulfure xanthogénique, qui se présente, comme on a dit plus haut, sous forme d'une huile rouge, doit subir une purification avant d'être saponifié. A cet effet, on l'extrait à l'éther et la solution éthérée est lavée plusieurs fois avec une solution de soude à 10 % pour la débarrasser du monohydroxy-diphénylènesulfure éventuellement formé, puis à l'eau jusqu'à neutralité. Après dessiccation sur le Cl°Ca anhydre, on chasse l'éther par distillation. Nous recueillons de cette façon 4,8 gr. d'éther xanthogénique que nous dissolvons ensuite dans 25 cc d'alcool additionné de 4 gr. de potasse caustique. Le tout étant placé dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, le mélange s'échauffe légèrement et nous continuons à le chauffer à l'ébullition pendant 6 heures. Après refroidissement, nous hydrolysons la solution alcoolique par 150 cc d'eau. Pour purifier et séparer les produits de la réaction, nous opérons de la façon suivante : nous extrayons d'abord à l'éther le mélange hydrolysé pour le débarrasser d'une faible

quantité de matière colorée. Dans la partie aqueuse, il reste en dissolution le thiophénate de soude et un peu de disulfure de diphénylènesulfure qu'on recueille sur l'esoreuse. On neutralise et acidifie rapidement le filtrat clair, qui laisse déposer le thiophénol à l'état colloïdal, qu'on extrait à l'éther débarrassé des peroxydes d'éthyle, et on le traite comme il a été dit plus haut.

Nous avons obtenu dans cette opération 2,8 gr. de thiol. Le rendement correspond donc à 77 % de ce qu'exige la théorie, si on ne tient pas compte de 0,1 gr. de disulfure de diphénylène, obtenu simultanément.

Caractérisation du thiol obtenu par cette méthode.

Pour comparer le produit avec le thiol obtenu par la réduction de l'acide monosulfinique du sulfure de diphénylène, nous avons préparé le dérivé benzoylé d'une façon identique, comme il a été décrit plus haut. Nous avons ainsi obtenu un corps fondant au même point de fusion (116°) que le dérivé préparé antérieurement. L'épreuve du mélange n'a donné aucun abaissement du point de fusion. Les deux corps examinés sous microscope donnent les mêmes images de cristaux.

Analyse de soufre (Carius) :

S. P.	0,1081	SO ⁴ Ba	0,1588
Calculé pour	C ¹⁹ H ¹² OS ²		S % = 20,0
Trouvé.			S % = 20,17

En résumé, nous avons fait connaître le monothiol du sulfure de diphénylène, préparé par deux méthodes différentes, en partant de corps différents également, carac-

térisé cette fonction par les dérivés : éthylé, acétylé et benzoylé, et nous avons démontré de cette façon que, dans la molécule de sulfure de diphénylène, les groupements : SO^3H et NO^2 , occupent la même position.

Quant à la méthode à employer pour la préparation de notre thiol, nous recommanderons la deuxième, c'est-à-dire saponification de l'éther xanthogénique. Elle est moins pénible dans la pratique opératoire et donne, avec des rendements supérieurs, un produit plus facilement purifiable.

Nous avons isolé l'acide monosulfi-diphénylènesulfure qui fut caractérisé par les sels de sodium et de baryum.

Nous avons caractérisé également le monosulfichlorure du sulfure de diphénylène par la formation de di-diphénylènesulfure-sulfinone dans la réaction de Friedel et Crafts.

Par ailleurs, nous avons établi la possibilité de l'existence d'une autre forme cristalline de sulfure de diphénylène. Nous ne pouvons malheureusement donner une explication satisfaisante sur les conditions de sa naissance. Sans doute une faible impureté, imperceptible d'ailleurs à l'analyse, provoque ce changement de système cristallin, phénomène qui se produit d'ailleurs assez souvent.

CHAPITRE III

ACTION DES ALCALIS SUR QUELQUES DÉRIVÉS DU DIPHÉNYLÈNESULFURE ET DE LA DIPHÉNYLÈNESULFONE

Préparation du 3-monohydroxy-diphénylènesulfure.

Ce corps fut obtenu pour la première fois par M. Nicolas (1) par diazotation du 3-monoamino-diphénylènesulfure et décomposition du diazoïque formé par l'acide sulfurique aqueux. Cette méthode est assez longue et pénible. Aussi nous avons tenté de préparer le même corps en fondant le 3-monosulfo-diphénylènesulfure avec un alcali caustique, ce procédé nous ayant paru plus commode.

(1) Thèse d'Université, Nancy, 1928.

Mode opératoire. — Dans un creuset en nickel, chauffé par un bain d'alliage fusible, on introduit à température normale un mélange de 12 gr. de soude caustique en poudre et de 3 gr. de monosulfonate de soude du diphenylènesulfure. Un thermomètre protégé par un tube de verre plonge dans le creuset. On agite la masse en élevant progressivement la température. Vers 200°, le mélange se liquéfie, mais le sulfonate reste inattaqué. Ce n'est que vers 300° que la réaction commence. On continue la chauffe pour atteindre 330°, en maintenant cette température pendant 5 minutes. Le critérium de la réaction est très net; on aperçoit un changement rapide de coloration, qui passe du blanc jaune au jaune très foncé, teinte due à la formation du phénol. La masse en fusion est coulée sur une plaque de porcelaine, reprise par l'eau. Si la réaction a été bien conduite, tout se dissout lentement en donnant une solution brun clair. Si au contraire l'attaque n'est pas complète, il reste un faible résidu constitué par le sulfonate non attaqué. La solution alcaline claire obtenue est neutralisée par ClH concentré jusqu'à réaction acide; le 3-monohydroxy-diphenylènesulfure précipite lentement. On laisse au repos la solution acide pendant 2-3 heures et on extrait à l'éther le phénol formé. Ces extractions doivent être faites d'une façon répétée, le phénol étant assez soluble dans l'eau. Après l'évaporation du solvant, on obtient un corps blanc s'altérant rapidement à la lumière. Par redissolution dans la soude à 10%, et précipitation fractionnée par ClH à 1 sur 10, on obtient un produit presque blanc qui, après deux cristallisations dans l'alcool, fond à 154°5 (point de fusion pris au bain sulfurique).

Nous obtenons dans cette opération 1,5 gr. du produit brut, soit 75 % de ce qui est exigé par la théorie. Le dérivé acétylé préparé sur notre produit, d'après le mode opératoire décrit par M. Nicolas, accuse le même point de fusion que celui trouvé par cet auteur, soit 177°.

Ce résultat démontre bien que notre mode de préparation devra être préféré à celui indiqué par M. Nicolas. D'autre part, il permettra de réaliser une économie de temps remarquable et, par ailleurs, fournit le même produit avec de meilleurs rendements. Le tableau dressé ci-dessous met bien en évidence la simplification qu'apporte notre façon d'opérer.

MODE OPÉRATOIRE DE NICOLAS		NOTRE MODE OPÉRATOIRE	
POINT DE DÉPART : Sulfure de diphenylène.			
OPÉRATIONS A EFFECTUER	REMARQUES	OPÉRATIONS A EFFECTUER	REMARQUES
Nitration.	Rendements très instables et variables (60 %)	Sulfonation.	Rendement 95 %
Réduction du déri- vé nitré en dérivé aminé.		Formation du sel de Na.	Rendement 100 %
Formation du chlorhydrate. . .		Fusion alcaline. .	Rendement 75 %
Diazotation du chlorhydrate. . .			
Décomposition du diazotique. . . .	Rendement 20 %		

**Étude des colorants monoazoïques
du 3-monohydroxy-diphénylènesulfure.**

Le 3-monohydroxy-diphénylènesulfure fut copulé avec les diazo de l'acide sulfanilique et de l'amino R. Les colorants obtenus sont solubles. D'autre part, nous avons obtenu un colorant insoluble par copulation du même phénol avec le diazo de paranitraniline, ce dernier étant fait directement sur la fibre.

COLORANTS

Copulation avec le diazo de l'acide sulfanilique.

On fait couler lentement la solution du diazoïque dans une solution de phénate additionnée de carbonate de soude refroidie à 0°. La copulation est relativement rapide. Il se forme un colorant rouge brun qu'on précipite par addition d'une solution saturée de ClNa.

La copulation avec le diazo de l'amino R s'effectue de la même manière. On obtient un colorant rouge sang assez foncé.

TEINTURE

Nous avons fait deux essais de teinture sur chaque colorant à 1 % et à 3 %. Si les colorants obtenus teignent bien la laine, il n'en est pas de même pour le coton, leur substantivité étant presque nulle.

Le colorant à glace a été fait en imprégnant la fibre végétale d'une solution de 2 % du phénate de soude. On sèche et développe dans un bain de diazo de paranitraniline additionné d'acétate de soude (le milieu doit être toujours neutre au rouge Congo). Le colorant donne une teinture brun violacé peu stable.

Chloruration directe du sulfure de diphénylène.

On peut préparer très commodément le dérivé monochloré du sulfure de diphénylène par chloruration directe en milieu chloroformique, avec des rendements satisfaisants, grâce à une grande solubilité du chlore dans ce solvant. Généralement, et dans notre cas, la chloruration directe conduit non seulement au dérivé monochloré, mais donne aussi naissance au dichlorodiphénylènesulfure. Mais, si on prend la précaution de combiner la quantité de chlore strictement nécessaire pour obtenir le dérivé monochloré, comme l'ont démontré MM. Courtot et Bénéïm (1), on évite la formation de dichlorodiphénylènesulfure qu'on trouve seulement à l'état de traces. Toutefois « dans ces conditions » la réaction n'est pas totale, car on récupère une partie notable du sulfure de diphénylène non chloré.

Mode opératoire. — On introduit 37 gr. de sulfure de diphénylène dissous dans 300 cc de chloroforme anhydre, dans un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur mécanique et refroidi extérieurement par un mélange glace et sel. Au moyen d'une burette, refroidie de la même façon, et placée dans une des tubulures, on ajoute goutte à goutte une solution de chlore dans le chloroforme, préparée par barbotage d'un courant de chlore dans 90 cc de chloroforme anhydre maintenu à 0°. La température de la réaction doit être comprise

(1) Travaux en cours.

entre — 5° et 0°. L'addition de la solution chloroformique dure 4 heures environ. On laisse réagir encore pendant 2 heures à température normale.

D'autre part, nous avons également pensé de chlorer le sulfure de diphénylène par un barbotage de chlore sec dans une solution de ce corps dans le chloroforme anhydre; comme nous l'avons déjà dit plus haut, si on évite un excès d'halogène, cette façon d'opérer donne des résultats très satisfaisants :

Dans une solution de 37 gr. de sulfure de diphénylène dissous dans 500 cc de chloroforme anhydre, on laisse passer pendant une heure un quart un courant de chlore sec à raison de 70 bulles environ par minute, à une température inférieure à 0°. Après avoir arrêté le passage du gaz, on laisse la solution au repos pendant une heure et demie.

Le rendement en dérivé chloré préparé de cette façon est rigoureusement identique à celui obtenu précédemment, soit 67 p. 100 environ.

Ce procédé ne demande pas un montage aussi soigné que le premier et, d'autre part, permet de réaliser une grande économie de temps.

Traitement du produit de la réaction.

La solution chloroformique, après avoir chassé par distillation le chloroforme, nous fournit dans les deux cas 41 gr. du produit brut légèrement jaune fondant à 65°-66°, constitué par du monochloro-diphénylènesulfure, du sulfure de diphénylène et une faible quantité de dérivé

dichloré. La différence de solubilité dans l'alcool et dans l'acide acétique aqueux permet une séparation assez facile.

On dissout ce mélange dans 500 cc d'alcool (à 95°) bouillant. Par refroidissement brutal, il se dépose 22 gr. du dérivé monochloré à peu près pur fondant à 111°-112°. On le recueille sur essoreuse et on concentre le filtrat à la moitié de son volume. Au refroidissement, il se dépose encore 5-6 gr. de diphénylènesulfure monochloré légèrement souillé de sulfure de diphénylène. Les deux parties sont dissoutes à chaud dans 400 cc. d'acide acétique aqueux (3 parties d'acide acétique plus une partie d'eau). Par refroidissement lent, le monochloro-diphénylènesulfure se dépose à l'état de petits cristaux blancs qui, lavés soigneusement à l'eau jusqu'à élimination complète de l'acidité, fondent à 113°. Il suffit de le recrystalliser encore une fois pour avoir un produit tout à fait pur fondant à 114°. Les eaux-mères hydrolysées fournissent le sulfure de diphénylène, souillé de dérivé dichloré, qui s'élimine facilement par une recrystallisation dans l'éther de pétrole. Nous obtenons dans cette opération :

Sulfure de diphénylène récupéré. . .	11 gr.
Dérivé dichloré.	0 gr., 5
Dérivé monochloré	27 gr.

soit un rendement de 67 %. La perte est de 3,5 % environ.

Le monochloro-diphénylènesulfure ainsi préparé fut comparé à celui obtenu par MM. Courtot et Nicolas (1),

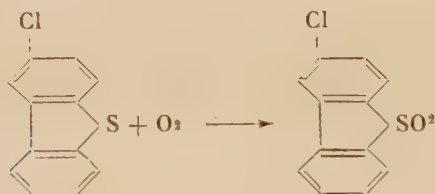
(1) *C. R.* 1928, t. 186, p. 1624.

à partir du dérivé aminé, par diazotation et décomposition du diazo en milieu chlorhydrique. Ces deux corps se sont montrés absolument identiques. Leur mélange intime n'a donné aucun abaissement du point de fusion. Ceci confirme l'existence d'une position privilégiée pour les substituants dans la molécule du sulfure de diphénylène.

En conclusion, pour préparer le monochloro-diphénylènesulfure, c'est la chloruration directe qui devra être préférée aux autres modes de formation, qui nécessitent une série de réactions secondaires, donnant souvent des résultats très variables, et entraînent dans la pratique opératoire des pertes de temps et de matières sensibles.

Oxydation du monochloro-diphénylènesulfure.

Le monochloro-diphénylènesulfure, soumis à l'action d'agents oxydants, se comporte d'une façon analogue au sulfure de diphénylène et à d'autres dérivés halogénés; il donne la sulfone correspondante :



L'utilisation de perhydrol doit être préférée aux autres oxydants comme, par exemple, le bichromate ou le permanganate de potasse, car il simplifie bien la technique et donne d'excellents résultats.

Mode opératoire. — Dans un mélange constitué d'une partie d'anhydride acétique et de deux parties d'acide acétique cristallisable, on dissout le monochloro-diphénylènesulfure pur et sec, et on ajoute la quantité théorique de perhydrol à 100 %, plus un excès de 10 %. La réaction étant très exothermique, il est préférable de faire cette opération à une température inférieure à 35°, car au delà la réaction s'amorce très énergiquement, puis est suivie d'une décomposition brutale d'eau oxygénée et atteint une telle vitesse que le liquide est porté à l'ébullition. On risque d'avoir des pertes sensibles. On laisse au repos pendant 24 heures et on procède à l'hydrolyse. La monochloro-diphénylènesulfone apparaît sous forme de flocons pulvérulents qu'on recueille sur l'essoreuse, lave soigneusement à l'eau jusqu'à réaction neutre du filtrat. Après séchage sous vide potassique, on procède à une cristallisation dans l'alcool à 95° qui, à froid, laisse déposer des cristaux sous forme de petites aiguilles transparentes fondant à 245° (corr.).

Ce corps, peu soluble dans le benzène, est bien soluble dans l'alcool à chaud d'où il cristallise très facilement. Il est très soluble dans l'acide acétique à chaud et dans le chloroforme. Sur 5 gr. de monochloro-diphénylènesulfure nous obtenons 5,5 gr. de la sulfone, soit un rendement de 97 %.

Analyses :

Soufre (Carius) :

S. P. 0,0800 SO⁴Ba 0,0757

par semi-microdosage.

Calculé pour C ¹² H ⁷ O ² SCl	S % = 12.75
Trouvé	R % = 12,9

Chlore (Carius) :

S. P. 0,1595	ClAg 0,0926
Calculé pour $C^{12}H^7O^2SCl$	Cl % = 14,1
Trouvé.	Cl % = 14,2

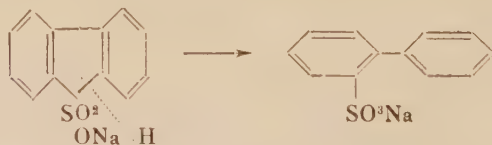
D'autre part, nous avons préparé la monochloro-diphénylènesulfone par une voie différente. Notamment nous avons oxydé, dans les mêmes conditions, le monochloro-diphénylènesulfure obtenu par action du chlorure de thionyle sur le mononitro-diphénylènesulfure (1).

L'identité de ces deux produits s'étant accusée d'une façon indiscutable, nous citons ces faits comme une preuve de plus à l'appui de l'existence de la position privilégiée dans la monosubstitution.

Fusion alcaline de la monochloro-diphénylènesulfone.

Pour compléter l'étude des divers dérivés du sulfure de diphenylène, nous nous sommes proposé d'étudier l'influence apportée par la nature des différents substituants sur la facilité d'ouverture de la molécule qui conduit à la structure diphenylique.

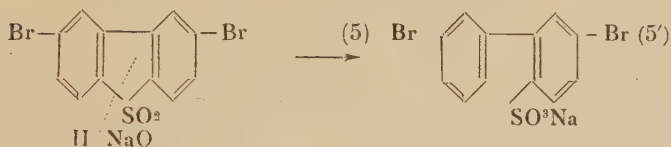
En effet, la diphenylènesulfone non substituée, soumise à l'action de la fusion alcaline (2), conduit facilement au 2-mono-sulfonate de diphenyle avec de bons rendements :



(1) NICOLAS, Thèse d'Université, Nancy, 1928.

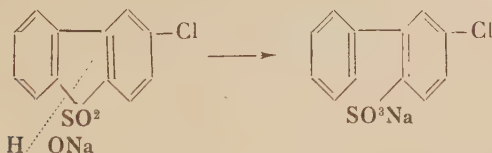
(2) C. R. 1931, t. 172, p. 1667.

Il semblait au premier abord que le dérivé monohalogéné conduirait à un résultat analogue, puisque la 3,6-dibromodiphénylènesulfone, comme il a été démontré par MM. Courtot et Chaix (1), par fusion alcaline, fournit le 5,5-dibromo-2-sulfo-diphényle :



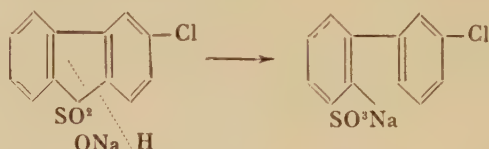
On peut envisager plusieurs hypothèses sur l'action de la soude en fusion sur les dérivés monosubstitués. D'après les résultats obtenus par MM. Courtot et Chaix, relatifs à la fusion de la 3,6-dibromo-diphénylènesulfone, tout semblait permettre de croire que le groupement SO^2 serait bien plus fragile vis-à-vis de l'alcali en fusion que l'halogène, ce qui conduirait à l'ouverture de la chaîne médiane. Deux éventualités pourraient alors se présenter :

1° Le groupement sulfonique resterait attaché au noyau benzénique où se trouve l'halogène, chlore par exemple, dans le cas actuellement envisagé :



(1) C. R. 1931, t. 172, p. 1667.

2° Le groupement sulfonique basculerait dans le noyau benzénique non substitué :



Nous fûmes très surpris, quand, après plusieurs essais de fusion alcaline effectués avec la monochloro-diphénylènesulfone, dans des conditions aussi variables que possible, nous ne pûmes déceler dans le produit immédiatement apparent de réaction la présence d'un sulfonate. Bien au contraire, notre produit manifestait nettement les propriétés des phénols. Une analyse préliminaire accusait le départ d'halogène et la présence totale du soufre. Ainsi, après une purification méthodique, nous avons diagnostiqué la formation de la 3-monohydroxy-sulfone de diphenylène.

Mode opératoire. — On imprègne de quelques gouttes d'eau un mélange intime de 2 gr. de sulfone et de 8 gr. de soude caustique en poudre. Le mélange légèrement pâteux est placé dans un creuset en nickel, chauffé progressivement au bain d'alliage fusible. Vers 160° , la fusion commence, sans que la réaction se produise. On agite énergiquement, en continuant d'élever avec précaution la température. La masse, blanche d'abord, prend bientôt une teinte légèrement jaune et vers 190° devient café au lait. C'est vers 198° que la réaction a lieu. On observe un brunissement sur le bord des parois du creuset, dû à la formation du produit cherché. On continue à agiter très énergiquement : le produit organique se rassemble à la surface, formant une couche nettement séparée de

la soude en fusion, qui, libérée des produits organiques, s'éclaircit. Nous chauffons jusqu'à 205° et ne dépassons pas cette limite. La durée de la fusion est de 60 secondes environ. Nous laissons refroidir la masse fondue, qui est jetée sur de la glace.

Traitement et purification. — La masse fondue se dissout presque intégralement dans l'eau en donnant un faible dépôt constitué par de la sulfone non attaquée. On filtre; dans le filtrat clair, on ajoute de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à acidité nette, en ayant soin de refroidir extérieurement le récipient. Il précipite alors en flocons un corps blanc, qui se dépose lentement sur le fond du vase, et qui est de la monohydroxy-diphénylènesulfone à peu près pure. On la recueille sur l'essoreuse, redissout dans la quantité nécessaire de soude diluée pour la transformer en sel de sodium très soluble; elle est précipitée de nouveau par quelques gouttes de ClH dilué. Afin de débarrasser le phénol formé d'une faible quantité de chlorure de sodium qui l'accompagne, on le redissout dans l'alcool absolu d'où il cristallise lentement.

C'est un corps blanc, peu soluble dans l'eau, bien soluble dans l'alcool et moyennement soluble dans d'autres solvants organiques. Projeté sur le bloc Maquenne, il fond au voisinage de 258° en se décomposant.

Nous obtenons dans cette opération 1,2 gr. de la monohydroxysulfone, soit un rendement de 60 %.

Analyse de soufre (Carius) :

S. P. 0,1906	SO ⁴ Ba 0,1911
Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^8\text{O}^2\text{S}$	S % = 13,78
Trouvé.	S % = 13,7

La réaction aberrante par rapport à celle observée avec la dibromo-diphénylènesulfone est-elle due à la nature de l'halogène? Pour pouvoir répondre à cette question, nous avons soumis à l'action de la soude fondue la monobromo-diphénylènesulfone.

Ce corps a été obtenu la première fois par MM. Courtot et Tchang-Han-Liang (1) par oxydation du monobromo-diphénylènesulfure par le bichromate de potasse. Ce dérivé monobromé fut obtenu lui-même par bromuration directe du sulfure de diphénylène (2).

Ainsi nous avons préparé la monobromo-diphénylènesulfone par oxydation du monobromo-diphénylènesulfure, d'une façon identique à celle qui a donné le dérivé monochloré (par le perhydrol en milieu acétique), avec des rendements très voisins de la théorie.

La sulfone obtenue fut soumise alors à la fusion alcaline.

Fusion alcaline de la monobromo-diphénylènesulfone
(F = 266°)

On traite dans les conditions précédemment indiquées 2 gr. de sulfone. L'attaque se produit vers 195°. On chauffe encore un peu pour atteindre 205°, on refroidit la masse fondue qui présente le même aspect que celle décrite plus haut. Dissoute dans l'eau, elle laisse également un faible dépôt de sulfone inattaquée. Nous filtrons et du filtrat acidifié précipite un corps blanc floconneux qui, après purification et recristallisation dans

(1) *C. R.* 1928, t. 186, p. 1624.

(2) TCHANG-HAN-LIANG, thèse d'Université, Nancy 1928.

l'alcool, fond à 258°. La recherche d'halogène étant négative, nous avons comparé le produit obtenu à la monohydroxy-diphénylènesulfone préparée par fusion alcaline de la monochloro-diphénylènesulfone et ces deux corps se sont montrés identiques. Leur mélange intime n'a donné aucun abaissement du point de fusion.

Nous obtenons dans cette opération 1 gr. de monohydroxy-diphénylènesulfone, soit un rendement de 48 %.

**Caractérisation
de la monohydroxy-diphénylènesulfone.**

Dérivé monoacétylé. — 1 gr. du dérivé sodé de la monohydroxy-diphénylènesulfone est dissous dans 10 cc d'eau additionnée de 2 gr. de NaOH solide. A la solution formée nous ajoutons à froid, goutte à goutte, la quantité théorique de chlorure d'acétyle, plus un excès de 10 pour 100, en agitant le récipient. Au bout d'un certain temps, il se forme un dépôt cristallin qu'on essore et purifie dans l'alcool. La deuxième cristallisation donne un corps blanc cristallin fondant à 269° (corr.).

Analyse de soufre (Carius) :

S. P. 0,1631	SO ⁴ Ba 0,1389
Calculé pour C ¹⁴ H ¹⁰ O ⁴ S.	S % = 11,6
Trouvé.	S % = 11,68

Dérivé monobenzoylé. — Nous le préparons d'une façon analogue en utilisant le chlorure de benzoyle. Le dérivé monobenzoylé précipite en milieu alcalin. Recueilli sur l'essoreuse et recristallisé deux fois dans l'alcool éthylique, on obtient un produit blanc cristallin fondant à 176° (corr.).

Analyse de soufre (Carius) :

S. P.	0,1523	SO ⁴ Ba	0,1060
Calculé pour	C ¹⁹ H ¹⁹ O ⁴ S	S %	= 9,52
Trouvé		S %	= 9,57

**Bilan des fusions alcalines
des monohalogéno-diphénylènesulfones.**

Les rendements en monohydroxy-diphénylènesulfone, par fusions alcalines des monohalogéno-diphénylènesulfones, n'ayant jamais dépassé 60 p. 100 de la théorie, nous avons cru utile de savoir où passait le reste du produit mis initialement en réaction.

Traitement et diagnostic.

Ayant séparé la monohydroxy-diphénylènesulfone par filtration, le filtrat clair obtenu fut distillé sous vide pour chasser l'eau intégralement. Il reste dans le ballon une forte quantité de ClNa, souillé d'un produit organique qui s'extraît facilement à l'alcool éthylique absolu. Après avoir chassé ce solvant, nous obtenons une huile jaune rougeâtre, très soluble dans l'eau, donnant une réaction acide. Tous nos efforts en vue de la cristallisation de cette huile sont restés vains; même par un séjour de trois semaines sous vide, cette huile n'a pas changé d'aspect. Nous avons alors procédé à une neutralisation de la fonction acide par de la soude à 10 %, en présence de phtaléine de phénol; après avoir chassé l'eau à basse température, nous avons obtenu un produit brun, pâteux, très hygroscopique. La purification de ce corps fut assez longue et pénible. Plusieurs cristallisations dans l'alcool

absolu nous ont donné un produit cristallin blanc jaune, très déliquescent, s'hydratant immédiatement au contact de l'atmosphère. Les résultats d'analyse nous ont conduit à conclure que nous nous trouvons en présence d'un monosulfo-monohydroxy-diphényle.

Analyse de soufre (Carius) :

S. P. 0,1000	SO ⁴ Ba 0,0750
Calculé pour C ¹² H ⁸ O ⁴ SN ³	S % = 10,54
Trouvé.	S % = 10,29

Dosage de cendres :

S. P. 0,1242	SO ⁴ Na ³ 0,0585
Calculé pour C ¹² H ⁸ O ⁴ SN ³	Na % = 15,6
Trouvé.	Na % = 15,2

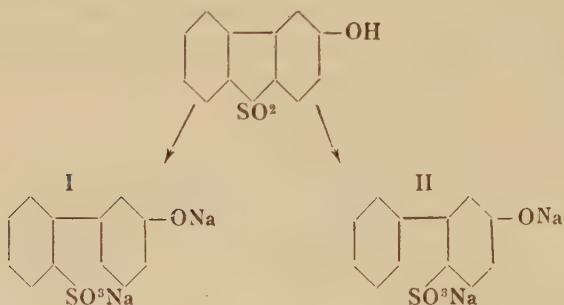
Une benzylation du dérivé sodé de ce monohydroxy-monosulfo-diphényle nous a donné un produit ne possédant pas de point de fusion.

Il résulte de ces expériences que, lors de la fusion alcaline des monohalogéno-diphénylènesulfones, dans nos conditions expérimentales, deux réactions se produisent en même temps :

- 1° Départ total de l'halogène;
- 2° Ouverture du cycle médian contenant — SO² —.

Ces deux réactions se produisent avec des vitesses différentes. L'ablation totale de l'halogène permet d'admettre que l'alcali en fusion agit d'abord sur ce substituant pour donner la monohydroxy-diphénylènesulfone, qui elle-même, sous l'influence de la soude, subit la seconde transformation. Il resterait à établir dans quel sens se

produit la coupure. En effet, les deux cas suivants peuvent avoir lieu :



Nous n'avons pas pu nous livrer à cette vérification, car ces dérivés du diphenyle ne sont pas encore décrits dans la littérature chimique.

Ainsi les fusions alcalines des monohalogéno-diphénylènesulfones fournissent :

40 à 60 % de monohydroxy-diphénylènesulfone (F = 258°);

60 à 40 % de monosulfo-monohydroxy-diphényle.

Les fusions alcalines de monochloro-diphénylènesulfone, de monobromo-diphénylènesulfone, conduisant toutes deux à la 3-monohydroxy-diphénylènesulfone, nous pouvons en déduire que la nature de l'halogène n'intervient pas sensiblement.

Etudions le cas de la dichloro-diphénylènesulfone.

Préparation de la 3,6-dichloro-diphénylènesulfone.

I. — On dissout 5 gr. de monochloro-diphénylènesulfure dans 100 cc de chloroforme anhydre, dans lequel on fait passer, bulle à bulle, un courant de chlore sec à la

température ordinaire. Au bout d'un certain temps, on observe un dépôt bien cristallisé, qui est constitué par le 3,6-dichloro-diphénylènesulfure à peu près pur. On arrête le courant de chlore lorsque l'apparition des cristaux cesse. La réaction est pratiquement terminée au bout d'une heure. On essore le dépôt cristallin qu'on soumet à une cristallisation dans du chloroforme; elle fournit un produit tout à fait bien cristallisé sous forme de petites paillettes d'un blanc éclatant, fondant à 212° - 213° (corr.).

II. — Le produit obtenu est transformé en sulfone correspondante par oxydation, par l'eau oxygénée en milieu acétique, d'une façon et dans les conditions précédemment décrites. Sur 5 gr. de dichloro-diphénylènesulfure mis en œuvre, nous obtenons 5 gr. de dichloro-diphénylènesulfone. Le rendement correspond à 97 % de ce qui est exigé par la théorie.

Fusion alcaline de la 3,6-dichloro-diphénylènesulfone.

2,5 gr. de dichloro-diphénylènesulfone sont empâtés avec 10 gr. de soude caustique en poudre additionnée de quelques gouttes d'eau. Ce mélange est placé dans un creuset en nickel chauffé au bain d'alliage fusible. On chauffe avec précaution. Vers 175° la réaction se déclanche. La masse jaunit visiblement en devenant de plus en plus compacte. Nous arrêtons le chauffage lorsque le thermomètre indique 190° . La masse refroidie est reprise par 50 cc d'eau. La majeure partie restant insoluble, on filtre. Le filtrat, légèrement jaune, contient une quantité négligeable de produits organiques. Le pro-

duit recueilli sur l'essoreuse est constitué par le dichloro-diphénylesulfonate de soude, qui est extrait par des lavages à l'eau. On recueille les eaux de lavage, qui donnent une réaction légèrement alcaline, on les concentre et, par addition d'une solution saturée de ClNa , le sulfonate précipite presque instantanément. On l'essore et, pour le purifier et le débarrasser de ClNa , nous le dissolvons dans l'alcool d'où il se dépose petit à petit.

Nous obtenons dans cette opération 2 gr. environ de sulfonate. Le rendement est donc de l'ordre de 72 %.

Analyses :

Soufre (Carius) :

S. P. 0,2022	SO^4Ba 0,1457
Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^7\text{O}^3\text{S}\text{Cl}^2\text{Na}$. . .	S % = 9,87
Trouvé	S % = 9,9

Chlore (Carius) :

S. P. 0,2022	ClAg 0,1800
Calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^7\text{O}^3\text{S}\text{Cl}^2\text{Na}$. . .	Cl % = 21,91
Trouvé	Cl % = 21,86

La constitution du sulfonate obtenu découle du schéma ci-dessous :



donc le 5,5'-dichloro-2-sulfo-diphényle, non décrit dans la littérature chimique.

Sulfochlorure. — Nous avons caractérisé ce corps en préparant son sulfochlorure par la méthode habituelle, en faisant réagir le pentachlorure de phosphore, sous pression normale, à 110°. Après hydrolyse du mélange, on obtient une masse gommeuse au début, qui se concrétise au bout d'un certain temps; nous la faisons recristalliser cinq fois dans l'acide acétique cristallisable. La dernière cristallisation nous fournit un corps blanc jaunâtre en petits cristaux bien formés fondant à 202° (corr.).

Analyses :

Soufre (Carius) :

S. P. 0.1356	SO ⁴ Ba 0.9905
Calculé pour C ¹² H ⁷ O ² SCl ³	S % = 10,3
Trouvé.	S % = 10,24

Chlore (Carius) :

S. P. 0,1511	ClAg 0.2035
Calculé pour C ¹² H ⁷ O ² SCl ³	Cl % = 32,9
Trouvé	Cl % = 33,1

3-monosulfo-diphénylènesulfone.

Nous avons préparé ce corps par oxydation du 3-monosulfo-diphénylènesulfure par l'eau oxygénée en milieu acétique. La réaction est rapide et se manifeste même avec violence au-dessus d'une certaine limite thermique; on risque alors d'avoir des pertes notables.

Mode opératoire. — 10 gr. de 3-monosulfo-diphénylènesulfure sont dissous dans un mélange de 75 cc d'anhydride acétique et 25 cc d'acide acétique cristallisable. A

la solution formée on ajoute, avec beaucoup de précautions, 15 cc de perhydrol à 100 %, afin d'éviter un échauffement brusque du liquide. On laisse cette solution au repos pendant 24 heures. Pour obtenir l'acide libre, on chasse sous vide l'acide acétique. On obtient de cette façon 10 gr. d'une masse cristalline jaune blanc qu'on sèche sous vide potassique. C'est un corps très deliquescent et qui s'hydrate immédiatement à l'air pour s'associer avec une molécule d'eau. L'hydrate formé, recristallise dans l'acide acétique et séché sous vide fond à 276°. Peu soluble dans la plupart des solvants organiques, très soluble dans l'eau, l'acide acétique et l'alcool éthylique. Le rendement de cette opération s'élève à 96 % de ce qui est exigé par la théorie.

Pour mesurer le poids moléculaire de cet acide hydraté, nous titrons l'acidité d'une quantité pesée par de la soude titrée, en présence de l'hélianthine.

S. P. 1,1183	NaOH $\frac{N}{10}$ 37,6 cc.	
Calculé pour $C^8H^1 - C^8H^8 - SO^8H, H^2O$		P. M. = 314
$\diagdown$ SO^2		
Trouve		P. M. = 311

Détermination de l'eau de cristallisation :

S. P. 1,0210, diminution de poids, . . .	0,0595
Diminution de poids exigée par la théorie	0,0529

Analyse de soufre (Carius) :

S. P. 0,1502	SO ² Ba 0,2239	
Calculé pour $C^{12}H^{16}O^8S^2$,	S % = 20,38	
Trouve,	S % = 20,47	

Étude des sels
de l'acide 3-monosulfonique-diphénylènesulfone.

1° *Sel de sodium.* — On le prépare par neutralisation exacte de la solution aqueuse de l'acide libre par une solution de soude. Il cristallise facilement de l'eau en minces et petites paillettes d'un blanc brillant. Assez soluble dans l'alcool à chaud, il est très soluble dans l'eau chaude. Recristallisé de l'acide acétique aqueux, il se présente sous forme de petits cristaux blancs, très bien formés. On le sèche à l'étuve à 135°.

Analyse de soufre (Carius) :

S. P. 0,1649	SO ⁴ Ba 2431
Calculé pour C ¹² H ⁷ O ³ S ² Na. . . .	S % = 20,12
Trouvé.	S % = 20,26

2° *Sel de baryum.* — A été préparé d'une façon analogue par neutralisation de la solution aqueuse de l'acide libre par de la baryte. Peu soluble dans l'eau chaude, il cristallise rapidement au refroidissement. C'est une poudre blanc jaunâtre, très ténue, insoluble dans l'alcool, peu soluble dans l'acide acétique aqueux. Nous le séchons à l'étuve à 135°.

Analyse de Ba :

S. P. 0,3680	SO ⁴ Ba 0,1087
Calculé pour (C ¹² H ⁷ S ² O ³) ² Ba . .	Ba % = 18,84
Trouvé	Ba % = 18,96

3° *Sel de plomb.* — Nous l'avons obtenu par addition d'une solution d'acétate de plomb à la solution aqueuse

de l'acide libre. Il se produit alors un précipité blanc pulvérulent qu'on essore. Il est peu soluble dans l'eau froide et pas très soluble dans l'eau chaude. Au refroidissement, il se dépose de la solution aqueuse sous forme d'une poudre blanche amorphe. On le sèche à l'étuve à 135°.

Analyse de soufre (Carius) :

S. P. 0,1714	SO ⁴ Ba 0,2043
Calculé pour (C ¹² H ¹ O ³ S ²) ² Pb. . .	S % = 16,26
Trouvé.	S % = 16,37

Sulfochlorure. — Afin de caractériser la 3-monosulfo-diphénylènesulfone, nous avons préparé son sulfochlorure par la méthode habituelle, en traitant le sel de sodium sec par le pentachlorure de phosphore. La réaction est très violente et s'emballe facilement; ainsi il est indiqué et même indispensable de refroidir le récipient extérieurement; car, comme nous l'avons constaté, si on n'applique pas cette précaution, on risque d'obtenir un produit charbonneux très impur et difficile à purifier.

Mode opératoire. — Dans un ballon à col large, surmonté d'un réfrigérant, on introduit des poids égaux de sel de sodium et de pentachlorure de phosphore, en les mélangeant intimement. La réaction s'amorce au bout de quelques dizaines de secondes et on plonge alors le ballon dans l'eau glacée, de façon à ne pas dépasser 45°. Au bout d'une heure, on élève très progressivement la température en chauffant extérieurement pour atteindre

120°. On maintient cette température pendant une heure et demie pour rendre la réaction complète. Ce temps passé, nous versons la masse, après refroidissement, sur de la glace. L'hydrolyse est lente. Nous laissons au repos pendant 6 heures. Le sulfochlorure brut se rassemble au fond du récipient. On le recueille sur essoreuse, lave à l'eau froide, jusqu'à ce que les eaux du filtrat n'accusent plus de réaction acide, et on le sèche sous vide sulfurique. Le produit brut est à peu près pur. Nous le dissolvons à chaud dans l'acide acétique cristallisable, d'où il cristallise sous forme de petits cristaux blancs jaunes fondant à 234°-235° (corr.), après séchage sous vide potassique.

Peu soluble dans les solvants organiques habituels, il se dissout difficilement dans le benzène. Par contre, il est bien soluble dans l'anhydride et l'acide acétique. Nous obtenons dans cette opération, en partant de 15 gr. de sel de sodium, 12,3 gr. de sulfochlorure. Le rendement est donc égal à 89 %.

Analyses :

Soufre (Carius) :

S. P. 0,1291	SO ⁴ Ba 0,1927
Calculé pour C ¹² H ⁷ O ⁴ S ² Cl . . .	S % = 20,38
Trouvé.	S % = 20,5

Chlore (Carius) :

S. P. 0,1423	ClAg 0,6565
Calculé pour C ¹² H ⁷ O ⁴ S ² Cl . . .	Cl % = 11,33
Trouvé	Cl % = 11,46

REMARQUE. — On peut obtenir également le même sulfochlorure, avec des rendements excellents, par oxydation du monosulfochlorure de diphénylènesulfure par l'eau oxygénée en milieu acétique. Nous avons préparé de cette façon 4,9 gr. de sulfochlorure, en partant de 5 gr. du 3-monosulfochlorure du diphénylènesulfure.

Nous avons tenté par ailleurs de transformer le sulfochlorure obtenu en sulfamide correspondante; mais le carbonate d'ammoniaque reste sans action sur ce corps à 150° en tube scellé, et l'ammoniaque concentrée donne une résine brune noire soluble dans l'eau, que nous n'avons pu purifier.

Essais de préparation de l'acide monosulfinique de la diphénylènesulfone.

Etant en possession du 3-monosulfochlorure de diphénylènesulfone, nous avons essayé de réduire ce corps par la poudre de zinc, en milieu aqueux. Au bout de 4 heures de chauffe à 100° nous récupérons presque la totalité du sulfochlorure mis en œuvre. Nous avons essayé alors de réduire le sulfochlorure à une température supérieure. Pour cela, nous avons chauffé progressivement un mélange de 15 gr. de poudre de zinc et de 5 gr. de sulfochlorure, dans un creuset de porcelaine. Vers 175°, l'attaque se produit d'une façon brutale et conduit à un produit noir résineux que nous n'avons pu ni purifier ni caractériser.

Fusion alcaline de la monosulfo-diphénylènesulfone.

Il était intéressant de voir la façon dont allait se comporter le dérivé monosulfoné vis-à-vis de l'alcali en fusion, comparativement aux dérivés monochloré et monobromé correspondants de la diphénylènesulfone.

Mode opératoire. — 3 gr. de monosulfo-diphénylènesulfone sont mélangés intimement avec 12 gr. de soude caustique en poudre additionnée de 1 cc d'eau environ. La masse pâteuse formée est placée dans un creuset de nickel, chauffé par le bain d'alliage fusible. Déjà vers 110° on constate un jaunissement du mélange, qu'on agite énergiquement par la gaine contenant le thermomètre. L'attaque est complète vers 150°. On maintient cette température pendant 2 minutes. Après refroidissement, on reprend la masse solide par 100 cc. d'eau environ. Tout passe lentement en solution. Nous filtrons cette solution afin de la débarrasser de quelques impuretés et acidifions le filtrat limpide par ClH concentré, en refroidissant le récipient extérieurement. On observe un dégagement de SO^2 et la précipitation de la 3-monohydroxy-diphénylènesulfone, qu'on recueille sur l'essoreuse. Nous lavons ce produit à l'eau glacée et séchons sous vide potassique. On peut obtenir de cette façon un produit très pur qui ne demande pas à être recristallisé. Cette opération nous donne 2 gr. du produit fondant à 258° (bloc Maquenne), soit un rendement de 84 %. Ce corps est identique à celui qu'on obtient par la fusion des 3-monohalogéno-diphénylènesulfones.

Nous croyons utile de remarquer que, si la fusion alcaline des 3-monohalogéno-diphénylènesulfones donne la

3-monohydroxy-diphénylènesulfone avec des rendements souvent variables, la fusion alcaline de la 3-monosulfodiphénylènesulfone établit un accès facile à ce phénol, et ceci est bien mis en évidence par le tableau ci-dessous :

POINT DE DÉPART : Sulfure de diphénylène.			
TRANSFORMATIONS À EFFECTUER	REMARQUES	TRANSFORMATIONS À EFFECTUER	REMARQUES
Monochloruration	Rendement 67 %	Sulfonation. . . .	Rendement 95 %
Oxydation	Rendement 97 %	Oxydation	Rendement 97 %
Fusion alcaline .	Réaction délicate Rendement maximum 60 %	Fusion alcaline. .	Opération facile Rendement 82 %

Colorants de la 3-monohydroxy-diphénylènesulfone.

Comme dans le cas du 3-monohydroxy-diphénylènesulfure, nous avons copulé ce phénol avec les diazo suivants :

Copulation avec le diazo de l'acide sulfanilique. — Elle a été effectuée en milieu carbonatique à 0°. On laisse couler très lentement le diazo, en surveillant constamment si la totalité du phénol est entrée en réaction; cette copulation est très lente. A la fin on précipite le colorant formé par addition d'une solution saturée de ClNa. Le colorant obtenu est rouge orangé.

Copulation avec le diazo de l'amino R. — Cette copulation s'effectue d'une façon identique. Elle est égale-

ment très lente. Le colorant obtenu par précipitation par une solution saturée de ClNa est rouge clair.

TEINTURE

Deux essais de teinture à 1 % et à 3 % ont été effectués avec ces deux colorants. Ils accusent une très faible substantivité mais, par contre, ils montent bien sur la laine en bain légèrement acide.

Colorant à glace : a été fait en imprégnant la fibre végétale d'une solution à 2 % de phénate de soude. On sèche et développe dans un bain de diazo de p.-nitraniline, additionné d'acétate de soude. Le colorant donne une teinte jaune brun.

3-6-disulfo-diphénylènesulfone.

Ce corps fut obtenu, pour la première fois, par M. Pomonis (1), par oxydation du 3-6-disulfo-diphénylènesulfure par le permanganate de potasse; l'auteur n'a pas isolé l'acide libre, mais il a caractérisé cependant son sel sodique. Rappelons que la disulfonation du diphénylènesulfure s'effectue par l'acide sulfurique à 95 % vers 70°-80°; quoique le produit de réaction cristallise du milieu réactionnel, il est pratiquement impossible de le séparer intégralement de l'excès de SO_3H^2 , même par essorages très longs sous vide sur des filtres en pâte de verre. Ainsi la transformation directe de cet acide en acide 3-6-disulfo-diphénylènesulfone pur paraît quasi impossible. Ayant repris ce travail, nous avons préparé le sel de sodium de cet acide d'une façon légèrement différente de celle décrite par M. Pomonis.

(1) Thèse d'Université, Nancy 1926.

Mode opératoire. — La bisulfonation du diphenylène-sulfure terminée, nous procédons à une filtration sommaire, afin de recueillir sur une essoreuse en pâte de verre les cristaux de disulfo-diphénylènesulfure souillés par SO_3H^2 . Ils se présentent sous forme d'une pâte violacée. Nous dissolvons ces cristaux dans l'acide acétique, ajoutons avec beaucoup de précautions un excès d'eau oxygénée à 100 %. L'oxydation est complète au bout de 18 heures. Ce temps passé, nous ajoutons une solution saturée de ClNa en double volume par rapport à la solution acétique oxygénée. Au bout d'un certain temps, il se dépose un dépôt blanc cristallin, constitué par un mélange de l'acide libre et du sel de sodium de 3-6-disulfo-diphénylènesulfone. On filtre et, par neutralisation par la soude, on obtient le sel de sodium pur.

Disulfochlorure. — 5 gr. de sel de sodium ont été traités par 10 gr. de pentachlorure de phosphore en tube scellé à 100° pendant 40 minutes. Le produit de réaction, après l'hydrolyse (par eau et glace) se présente sous forme d'une poudre brune. Cette poudre, recristallisée plusieurs fois dans l'acide acétique, est encore assez colorée en jaune, mais a un aspect nettement cristallin. Projetée sur le bloc Maquenne, elle fond sur un trajet compris entre 333° - 340° (corr.) avec décomposition.

Fusion alcaline de la 3-6-disulfo-diphénylènesulfone.

Il nous a paru intéressant de vérifier comment se comporte le dérivé disulfoné de la diphenylènesulfone vis-à-vis de l'alcali, comparativement aux dérivés dichloré et dibromé correspondants.

Nous avons effectué plusieurs essais à des températures variant de 150 à 290°. Cependant la fusion à 230° nous a donné les meilleurs résultats.

Mode opératoire. — On applique la même technique opératoire que dans la fusion décrite plus haut, en conservant les mêmes proportions pondérales entre l'alcali et le produit (4 à 1).

Le changement de coloration se laisse observer déjà vers 110°. On élève progressivement la température jusqu'à 230°. On la maintient pendant quelques dizaines de secondes. On coule la masse sur une plaque de porcelaine et on la dissout dans l'eau. Par addition de ClH concentré en excès on constate un fort dégagement de SO^2 . On chauffe alors au bain-marie pour compléter l'attaque et, par refroidissement ultérieur, vers 0°, il se dépose lentement un corps blanc argenté, bien cristallisé, qui est de la 3-6-dihydroxy-diphénylènesulfone, fondant à 331° (corr.), qu'on recueille par filtration. Ce corps, recristallisé dans un mélange d'alcool et d'éther, fut soumis à l'analyse.

Analyse de soufre (Carius) :

S. P.	0,1425	SO ⁴ Ba	0,1349
Calculé pour C ¹² H ⁸ SO ⁴ .	S % = 12,9		
Trouvé.	S % = 13,07		

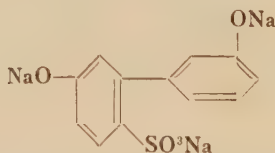
C'est un corps bien cristallisé en petites paillettes blanc argent très soluble dans l'eau, l'alcool éthylique et amylique, donnant une solution colorée en jaune avec des alcalis, peu solubles dans d'autres solvants organiques habituels.

Les rendements en cette dihydroxy-sulfone étant très faibles (30 %), nous avons cherché à établir à quel état est passé le restant du produit mis en réaction. Pour cela nous avons extrait à l'alcool amylique les eaux du filtrat obtenu après la séparation de la dihydroxy-sulfone. Après avoir chassé l'alcool amylique, on obtient une huile rouge foncé, transparente, que nous n'avons pu rendre cristalline. Cette huile accuse une acidité nette et une grande solubilité dans l'eau et dans les solvants habituels. Nous l'avons neutralisée exactement à la soude à 10 % en se servant de phtaléine de phénol comme indicateur. Plusieurs cristallisations dans l'alcool ordinaire donnent un produit blanc jaunâtre cristallin, extrêmement hygroscopique, se transformant en huile jaune à l'atmosphère, avec une grande rapidité. Ce produit soumis à l'analyse donne :

Soufre (Carius) :

S. P. 0,1531	SO ⁴ Ba 0,1060
Calculé pour C ¹² H ⁷ O ² SNa ³	S % = 9,63
Trouvé	S % = 9,51

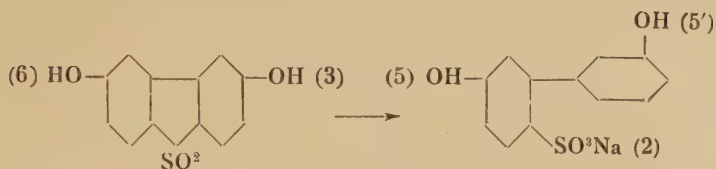
soit une valeur correspondant sensiblement à :



L'analyse des cendres confirme cette conclusion :

S. P. 0,1935	SO ⁴ Na ² 0,1225
Calculé pour C ¹² H ⁷ O ² SNa ³	Na % = 20,78
Trouvé.	Na % = 20,51

Le dihydroxy-monosulfo-diphényle obtenu est d'une constitution bien définie :



Bilan de la réaction. — En partant de 3 gr. de disulfonate de soude de diphenylènesulfone, nous obtenons :

3,6-dihydroxy-diphenylènesulfone 0,6 gr. (rendement 30 %).

5,5'-dihydroxy-2-sulfo-diphenyl 1,2 gr. (rendement 68 %).

La 3,6 dihydroxy-diphenylènesulfone fut caractérisée par son dérivé dibenzoylé que nous avons préparé d'une façon analogue aux autres dérivés benzoylés décrits plus haut. C'est un corps parfaitement blanc, soluble dans la plupart des solvants habituels. On le purifie facilement dans l'alcool, d'où il se dépose sous forme de petits cristaux fondant à 227°-228° (corr.).

Analyse de soufre (Carius) :

S. P. 0,1823	SO ⁴ Ba 0,0955
Calculé pour C ²⁶ H ¹⁶ O ⁴ S	S % = 7,0
Trouvé.	S % = 7,2

CONCLUSIONS

En résumé nous avons :

I. — Recherché les conditions optima de formation du sulfure de diphénylène par déshydratation de la diphénylesulfonone, et complété l'étude sur le mécanisme de formation de produits secondaires qui prennent naissance dans cette réaction; d'autre part, nous avons constaté que le sulfure de diphénylène peut se présenter sous deux formes cristallines différentes.

II. — Etudié les conditions de préparation de l'hydrure de sodium par hydrogénation de sodium sous pression relative de demi-atmosphère.

III. — Observé que le groupement SO^2 de la diphénylesulfone se transforme en groupement S, sous l'influence de l'hydrure de sodium en milieu neutre.

IV. — Démontré que les substituants : SO^2H et NO^2 se placent dans la même position dans la molécule de sulfure de diphénylène, en préparant le monothiol du sulfure de diphénylène à partir de :

monosulfo-diphénylènesulfure, d'une part, et du mononitro-diphénylènesulfure, d'autre part.

Dans les deux cas, nous avons obtenu un produit identique que nous avons caractérisé par les dérivés : éthylé, acétylé, benzoylé.

V. — Etabli une préparation commode du 3-monohydroxy-diphénylènesulfure, par fusion alcaline du 3-monosulfo-diphénylènesulfure, préparation très supérieure à celle précédemment donnée.

VI. — Etudié l'action des alcalis fondus sur les dérivés : monochloré, et monobromé de la diphénylènesulfone. Il en résulte que, dans nos conditions expérimentales, il y a d'abord remplacement de l'halogène par le groupement phénolique, ensuite il y a ouverture partielle du cycle médian, ce qui conduit à la formation d'un monohydroxy-diphénylmonosulfonate de soude à côté de monohydroxy-diphénylènesulfone.

Dans des conditions analogues, mais à une température inférieure, la monosulfo-diphénylènesulfone se transforme presque quantitativement en monohydroxy-diphénylènesulfone sans que l'ouverture du cycle SO^2 ait sensiblement lieu dans les conditions indiquées. C'est une méthode de choix pour accéder à cette substance.

De nos expériences sur la dichloro-diphénylènesulfone, comparées avec celles de MM. Courtot, Chaix et Evain, il en résulte que la disubstitution facilite l'ouverture du groupement SO^2 sans que l'attaque des substituants halogénés se produise, car on obtient avec de bons rendements un dichloro-monosulfo-diphényle.

VII. — Démontré que la disulfo-diphénylènesulfone, sous l'influence de la soude en fusion, subit l'effet de deux réactions :

Attaque des substituants SO^2H ;
Ouverture du cycle contenant — SO^2 —.

car on obtient simultanément la dihydroxy-diphénylène-sulfone et le 5-5'-dihydroxy-diphénylesulfonate de soude.

VIII. — Étudié les colorants monoazoïques du monohydroxy-diphénylènesulfure et de la monohydroxy-diphénylènesulfone. Nous pouvons en conclure que les colorants obtenus sont très peu substantifs.

Au cours de notre travail, nous avons fait connaître les corps nouveaux suivants :

1. Ac. 3-monosulfinique diphénylènesulfure $F=121^{\circ}$, sels de Na, Ba.
 2. 3-monothiol — — $F=81^{\circ}$.
et les dérivés $\left\{ \begin{array}{l} \text{éthylé. . . . } F=93^{\circ}. \\ \text{acétylé. . . . } F=122^{\circ}. \\ \text{benzoylé. . . } F=116^{\circ}. \end{array} \right.$
 3. Disulfure de diphénylènesulfure . . . $F=175^{\circ}$.
 4. Di-diphénylènesulfuresulfinone. . . . $F=260^{\circ}$.
 5. 3-monochloro-diphénylènesulfone . . . $F=249^{\circ}$.
 6. 3-monohydroxy-diphénylènesulfone . $F=258^{\circ}$.
et les dérivés $\left\{ \begin{array}{l} \text{benzoylé. . . } F=175^{\circ}. \\ \text{acétylé. . . . } F=269^{\circ}. \end{array} \right.$
 7. 5,5'-dichloro 2-sulfo-diphényle
 8. 5,5'-dichloro 2-sulfochlorure-diphényle $F=202^{\circ}$.
 9. 3-monosulfo-diphénylènesulfone . . $F=276^{\circ}$, sels de Na, Ba, Pb.
 10. 3-monosulfochlorure de diphénylène-sulfone. $F=235^{\circ}$.
 11. 3-6 disulfochlorure de diphénylène-sulfone. $F=340^{\circ}$.
 12. Dihydroxy-diphénylènesulfone . . . $F=331^{\circ}$.
et le dérivé benzoylé $F=228^{\circ}$.
-

ABRÉVIATIONS BIBLIOGRAPHIQUES

A. — *Liebig. Annalen der Chemie.*

Ann. Comb. Liq. — *Annales des Combustibles Liquides.*

B. — *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.*

Bull. Soc. Chim. — *Bulletin de la Société Chimique de France.*

C. — *Chemisches Zentralblatt.*

C. R. — *Comptes rendus de l'Académie des Sciences.*

Chem. Soc. — *Journal of The Chemical Society.*

D. R. P. — *Brevet Allemand.*

Fdl. — *Friedlaender. Fortschritte der Teerfarbenfabrikation.*

Helv. Chim. Ac. — *Helvetica Chimica Acta.*

J. f. P. Ch. — *Journal für practische Chemie.*

Rec. Trav. Pays-Bas. — *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas.*



TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE PREMIER. — <i>Étude de l'action de l'amidure de sodium sur la diphénylsulfinone</i>	12
Préparation du sulfure de diphénylène.	12
Préparation du diphénylènesulfure par déshydratation de la diphénylsulfinone	14
Considérations sur le mécanisme de la réaction.	18
APPENDICE. — <i>Préparation de l'hydrure de sodium</i>	32
<i>Essai sur la réduction de la diphénylsulfone par l'hydrure de sodium.</i>	39
CHAPITRE II. — <i>Préparations du monothiol du sulfure de diphénylène</i>	41
Préparation du monothiol du sulfure de diphénylène par la réduction du monosulfochlorure correspondant. . .	42
Préparation du monothiol-diphénylènesulfure par saponification de l'éther xanthogénique.	59
CHAPITRE III. — <i>Action des alcalis sur quelques dérivés du diphénylènesulfure et de la diphénylènesulfone</i>	65
Préparation du 3-monohydroxy-diphénylènesulfure . .	65
Étude des colorants monoazoïques du 3-monohydroxy-diphénylènesulfure.	68
Chloruration directe du sulfure de diphénylène . . .	69
Fusion alcaline de la monochlorodiphénylènesulfone.	74
Fusion alcaline de la monobromodiphénylènesulfone.	78
Caractérisation de la 3-monohydroxydiphénylènesulfone	79
Fusion alcaline de la 3,6-dichlorodiphénylènesulfone.	83
3-monosulfodiphénylènesulfone	85
Fusion alcaline de la 3-monosulfodiphénylènesulfone.	91
Étude des colorants monoazoïques de la 3-monohydroxydiphénylènesulfone	92
Fusion alcaline de la 3,6-disulfodiphénylènesulfone.	94
CONCLUSIONS.	98
ABRÉVIATIONS BIBLIOGRAPHIQUES	101

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ :

**Les Amidures minérales et en particulier
l'Amidure de Sodium.**

VU ET APPROUVÉ :

Nancy, le 6 octobre 1934.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CORNUBERT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Nancy, le 8 octobre 1934.

Le Recteur de l'Académie,

L. BRUNTZ,

Président du Conseil de l'Université.

